



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Técnicas Avanzadas en Química.

**Hidroquímica de aguas subterráneas
de un sector de la Cuenca del río Duero
con elevados niveles de As.**

Autor: María Sofía Ingnoli

Tutor: María del Sol Vega Alegre

*“La voluntad de Dios no te llevará
donde Su gracia no te pueda sostener.”*

Gracias Dios por haberme regalado esta experiencia, de poder estudiar en otro país, conocer sus costumbres y realidades.

Gracias Marisol por tu paciencia, consejos, dedicación y acompañamiento en este trabajo;

Gracias Rafa por tu contención y buen humor desde que llegué de Argentina;

Gracias Begoña por tu dedicación y buena onda en las medidas hechas en el LTI;

Gracias Paco y Charo por sus asistencias siempre sonrientes en el laboratorio de química Analítica;

Gracias Sergio por tu colaboración en el trabajo de campo y montaje de mapas;

Gracias a todo el lindo grupo del Dpto. de Química Analítica de la UVa por sus conocimientos;

Gracias a mi familia y mi novio por la contención y apoyo recibidos cuando el camino se hace empinado;

Muchas gracias a cada uno.

Resumen

Las aguas subterráneas de algunas áreas de la Cuenca del río Duero contienen niveles anormalmente altos de arsénico, metaloide tóxico cuya concentración en aguas destinadas al consumo humano no debe superar los 10 µg/L.

La intensa explotación de los acuíferos de algunas comarcas de la cuenca puede estar favoreciendo la movilización de As y otros elementos traza geogénicos, contribuyendo a empeorar la calidad de los recursos hídricos de la región.

Para entender los mecanismos que originan los elevados niveles de As en estas aguas subterráneas se ha llevado a cabo un estudio en una extensa área localizada entre los ríos Cega y Eresma, comprendiendo numerosos municipios de Valladolid y Segovia. Se han recogido 74 muestras, provenientes de 19 manantiales y 55 sondeos profundos, en las que se han analizado más de 25 parámetros físico-químicos.

Los resultados analíticos se han interpretado mediante técnicas hidroquímicas clásicas y técnicas analíticas multivariantes (Análisis de Conglomerados Jerárquicos y Análisis en Componentes Principales), identificándose tres tipos de aguas: sulfatadas-cálcico-magnésicas, bicarbonatadas-cálcicas y bicarbonatadas-sódicas con elevado pH. Las aguas bicarbonatadas-sódicas con $\text{pH} > 8,5$ presentan los mayores niveles de As y otros elementos traza de carácter aniónico como B, F, V o W.

Existe una gran variabilidad en la distribución espacial de arsénico en las aguas subterráneas del área estudiada, siendo muy difícil predecir la concentración del elemento en un pozo concreto a partir de los resultados de los pozos circundantes. El 67% de las muestras analizadas sobrepasa el límite máximo de 10 µg/L de As en agua potable, establecido por la OMS y las directivas nacionales, y un 13,5% contienen más de 100 µg/L. Las concentraciones más altas de As se hallaron en aguas alcalinas oxidantes con alto contenido de bicarbonato y sodio, localizadas preferentemente en el municipio de Olmedo. La especie predominante de As en las aguas es la forma pentavalente monoprotónada, HAsO_4^{2-} .

Se evidenció que la movilización de As en los acuíferos de la región está controlada por una desorción alcalina ($\text{pH} > 8,5$) de arsenato en condiciones oxidantes, en la cual el ion hidróxido desplaza al anión arsenato de la superficie de los minerales mediante un intercambio iónico competitivo. Otros aniones mayoritarios (sulfato, bicarbonato), podrían asimismo favorecer la desorción competitiva de As.

La intensa recirculación del agua provocada por la sobreexplotación del acuífero causa salinización de las aguas, con el consiguiente agravamiento del problema.

Summary

Groundwater from some areas of the Duero river basin contain abnormally high levels of arsenic, toxic element whose maximum allowable concentration in drinking water is 10 µg/L.

The intense overuse of the aquifers in some areas of the basin could be promoting the mobilization of arsenic and other geogenic trace elements, thus worsening the quality of the regional water resources.

To understand the mechanisms originating the high levels of As in groundwaters from the Duero basin, a study has been conducted in an wide area located between the rivers Cega and Eresma, covering several municipalities of Valladolid and Segovia provinces. Seventy-four groundwater samples were collected in 19 springs and 55 wells (boreholes), in which more than 25 physico-chemical parameters were determined following standard methods.

The results were interpreted by classic hydrochemical techniques and by statistical multivariate techniques (Hierarchical Cluster Analysis and Principal Component Analysis). Three hydrochemical facies were identified: Sulphate-calcium-magnesium waters, bicarbonate-calcium waters and alkaline bicarbonate-sodium waters. Alkaline bicarbonate-sodium waters (pH>8,5) exhibited the highest concentrations of As and other anionic trace elements such as B, F, V and W.

The spatial distribution of As in groundwater of the studied area varies widely, thus making very difficult to predict the concentration of the element in a well from the results of neighbouring wells. Of the analyzed samples, 67% exceeded the limit of 10 µg/L As, the value established by WHO and most national directives for drinking water, and 13.5% exceeded the concentration of 100 µg/L. The highest concentrations of As were found in alkaline oxidizing waters with high sodium and carbonate, located mainly around Olmedo. The dominating species of As in groundwater is the monoacid pentavalent form, HAsO_4^{2-} .

It was uncovered that arsenic mobilization in the aquifers of the studied area is mainly controlled by alkaline desorption of arsenate (pH>8,5) in oxidizing conditions: hydroxide ions release arsenate from the mineral surface by competitive ionic exchange. Other major anions as sulphate or bicarbonate could also promote the competitive desorption of As(V).

The intense recirculation of groundwater caused by the aquifer overuse is increasing water salinization, which in turn worsens the problem.

Índice

Índice:

1 Introducción.....	3
Arsénico: situación mundial.....	5
Mecanismos de movilización de arsénico en aguas subterráneas.....	8
2 Objetivos.....	21
3: Materiales y Métodos.....	25
Localización del área de estudio.....	25
Toma de muestras.....	26
Procedimientos analíticos.....	28
Herramientas estadísticas.....	34
4 Resultados y Discusión.....	39
Caracterización hidroquímica de las aguas subterráneas.....	39
Distribución espacial de arsénico y otros elementos traza geogénicos.....	44
Calidad de agua para el riego.....	48
Estadística descriptiva de los resultados.....	52
Correlación entre los parámetros estudiados	56
Análisis multivariante.....	57
Especiación de elementos traza.....	64
5 Conclusiones.....	69
6. Bibliografía.....	75
Anexo.....	81

Índice de Figuras:

Fig. 1.1. Distribución mundial de acuíferos en los cuales la concentración de arsénico en agua subterránea, excede 10 µg/L.	6
Fig. 1.2. Diagrama Eh-pH de especies de As en agua para el sistema As-O ₂ -H ₂ O, a 25°C y 1 bar (Brookins, 1988).....	9
Fig. 1.3. Curvas de adsorción de As(III) y As (V) en función del pH.	13
Fig. 1.4. Modelos globales de probabilidad de contaminación por arsénico geogénico en aguas subterráneas, (a) condiciones reductoras (b) aguas alcalinas condiciones oxidantes	14
Fig. 1.5. Diagrama Eh-pH de especies de V y U en agua para el sistema V-O ₂ -H ₂ O y U-C-O ₂ -H ₂ O, a 25 °C y 1 bar (Brookins, 1988).....	16
Fig. 3.1. Localización del área de estudio en Castilla y León, España. Izquierda: Mapa de España localizando Castilla y León; derecha: Mapa de Castilla y León señalando el área de estudio.....	25
Fig. 3. 2 Localización de los puntos de muestreo en la zona de estudio.....	27
Fig. 3.3. Cromatograma correspondiente a un patrón de aniones analizados por IC.....	31
Fig. 3.4. Cromatograma correspondiente a un patrón de As (III) y As(V) analizado por HPLC-ICP-MS.....	33
Fig. 4.1. Diagrama de Piper según nivel de arsénico y profundidad de sondeos.....	40
Fig. 4.2. Localización de las concentraciones de aniones mayoritarios (mg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.....	42
Fig. 4.3. Localización de las concentraciones de cationes mayoritarios (mg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.....	43
Fig. 4.4. Localización de los niveles de concentración de NO ₃ ⁻ (mg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.....	44
Fig. 4.5. Localización de los niveles de concentración de As (µg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.....	45
Fig. 4.6. Localización de los niveles de concentración de V (µg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.....	46
Fig. 4.7. Localización de los niveles de concentración de U (µg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.....	46
Fig. 4.8. Localización de los niveles de concentración de W (µg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.....	47
Fig. 4.9. Diagrama para la clasificación de aguas de riego según la salinidad y Relación de Adsorción de Sodio (SAR) Normas Riverside (U.S. Soil Salinity Laboratory).....	50
Fig. 4.10. Histograma de niveles de arsénico según la profundidad de las muestras.....	55
Fig. 4.11. Correlaciones bivariadas entre los parámetros analizados. Valor crítico r=0,235 para n=70 y α=0,05.....	56

Fig. 4.12. Correlaciones entre V y As (a) y entre F y As (b), distinguiendo las muestras según su profundidad.....	57
Fig. 4.13. Dendrograma de variables y muestras obtenidos por Análisis Clúster Jerarquizado, complementado con un mosaico de color que indica los niveles relativos de los parámetros en las muestras.....	60
Fig.4.14. Representación de las cargas de los dos primeros PC.....	63
Fig. 4.15. Representación de las puntuaciones (scores) de las muestras en los dos primeros PCs.....	63
Fig. 4.16. Diagrama de áreas de predominio Eh-pH, para el sistema As-O ₂ -H ₂ O, a 25 °C y 1 bar.....	64
Fig. 4.17. Diagrama Eh-pH, a 25 °C y 1 bar de a) U en agua para el sistema U-O ₂ -H ₂ O y b) V en agua para el sistema V-O ₂ -H ₂ O.	65
Fig.A.1 Gráficos <i>box-plot</i> de los parámetros analizados	82

Índice de Tablas:

Tabla 1.1. Estimación de población expuesta a altos niveles de As en aguas de bebida.....	7
Tabla. 1.2. Procesos naturales geoquímicos de liberación de As en aguas subterráneas.....	12
Tabla 3.1. Tiempos de retención (min) de los aniones determinados por IC, en las condiciones experimentales empleadas.....	31
Tabla 3.2. Relaciones m/z empleadas para la cuantificación de elementos traza por ICP-MS.	32
Tabla 3.3. Longitudes de onda (nm) para la determinación de cationes por ICP-OES.....	33
Tabla. 4.1. Índices de dureza del agua, junto al porcentaje de muestras analizadas en cada categoría.....	51
Tabla 4.2. Parámetros estadísticos de las variables físico-químicas determinadas, junto al límite máximo establecido para aguas potables.....	53
Tabla 4.3 Cargas de los componentes principales retenidos.....	62
Tabla A. 1. Clasificación de aguas de riego según sus valores de EC (C) y la relación de adsorción de sodio, SAR ajustado (S) (Cánovas Cuenca, 1990).....	81

CAPÍTULO 1.

Introducción

1. Introducción.

El agua, recurso fundamental para la vida que genera y sostiene la prosperidad económica y social y que resulta imprescindible para la regulación natural de los ecosistemas y el clima, se encuentra cada vez más afectada y por una gran variedad de contaminantes, agravándose la situación a medida que la población mundial aumenta. El deterioro que vienen experimentando los recursos hídricos en las últimas décadas constituye un grave riesgo para la salud y el bienestar de las personas, así como un severo problema ambiental (Martínez et al., 2007).

Las aguas continentales superficiales son insuficientes para satisfacer la creciente demanda de agua potable, por lo que cada vez se explotan más las aguas subterráneas. Esta práctica se traduce a menudo en una sobreexplotación de los acuíferos, que provoca tanto la entrada de contaminantes antropogénicos como la concentración de elementos tóxicos geogénicos. Otras consecuencias negativas de la sobreexplotación son el riesgo de hundimiento del terreno y el uso de aguas que, por su composición, resultan inadecuadas para el consumo humano. Situación más grave aún en aquellas áreas del planeta donde las aguas subterráneas son el único recurso hídrico disponible, empleadas tanto para el abastecimiento de la población como en usos agrícolas y ganaderos.

La presencia de elevados niveles de arsénico (As) en el agua subterránea es uno de los problemas medioambientales y sanitarios más graves y extendidos a los que se enfrenta actualmente la humanidad (Henke, 2009; Duker et al., 2005), con efectos sobre la salud más graves que cualquier otro contaminante ambiental. Se estima que más de 100 millones de personas están en riesgo de consumir agua subterránea con niveles tóxicos de arsénico y otros elementos geogénicos, tales como fluoruro, molibdeno, wolframio, estroncio, bario, vanadio o uranio.

El arsénico es un elemento metaloide (número atómico 33) ampliamente distribuido en la atmósfera, en la litosfera, en la hidrosfera y en la biosfera. Es el vigésimo en abundancia dentro de la corteza terrestre, el decimocuarto en agua de mar y el duodécimo en el cuerpo humano. En la naturaleza el único isótopo estable es el ⁷⁵As, aunque otros radioisótopos han sido identificados. De las diversas fuentes de As en el medio ambiente, las aguas naturales, especialmente las subterráneas, representan la mayor amenaza para el humano por tener efectos nocivos para la salud (Smedley y Kinniburgh, 2002).

El arsénico puede tener origen natural o antropogénico, siendo la mayoría de los problemas ambientales resultado de la movilización de As de los materiales que constituyen la litosfera a través de una combinación de procesos naturales, tales como reacciones de meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas, y el lixiviado de arsénico de minerales y rocas, afectando a grandes áreas del planeta.

Numerosas actividades humanas como la minería, la combustión de carbón y petróleo, ciertos procesos productivos inapropiados, el uso y eliminación de productos arsenicales, las extensas aplicaciones de pesticidas y fertilizantes en agricultura o el uso de productos fungicidas en la industria maderera, causan dispersión de arsénico en aire, agua y suelos, siendo responsables de muchos problemas de contaminación por arsénico, aunque generalmente afectan únicamente a escala local. Incluso si la contaminación no se origina directamente de los desechos humanos, ciertas actividades humanas (como excavaciones, riego) pueden cambiar las condiciones de los materiales geológicos bajo la superficie y causar la liberación de arsénico a las aguas subterráneas, destacándose el bombeo de agua subterránea que puede conducir a un movimiento de arsénico disuelto en la superficie y por lo tanto tiene el potencial de exacerbar el problema en los pozos específicos o áreas localizadas (Calvo Revuelta et al., 2003; Álvarez-Benedí et al., 2003). No obstante, la contaminación de origen natural es mucho más compleja por ser más difícil de predecir y prevenir y, a su vez, porque los acuíferos afectados suelen estar ubicados en las cuencas de los ríos, regiones densamente pobladas que someten al acuífero a una sobreexplotación que agrava aún más el problema.

La exposición a altos niveles de arsénico inorgánico puede deberse a diversas causas, como el consumo de agua contaminada o su uso para la preparación de comidas, para el riego de cultivos y para procesos industriales. El consumo de alimentos contaminados, de origen vegetal y animal, puede ser otra vía importante de captación.

El agua constituye la principal vía de entrada de arsénico en la cadena alimenticia humana, lo que justifica la gran preocupación de las autoridades sanitarias por vigilar y controlar la concentración de este elemento en el agua de bebida. El límite establecido tanto por la Organización Mundial de la Salud como por reglamentaciones nacionales (Directiva europea de aguas potables) ha sido rebajado de 50 a 10 $\mu\text{g/L}$ para agua potable, y se está estudiando una nueva reducción a 5 $\mu\text{g/L}$, dada la toxicidad de este elemento y su incidencia en la aparición de ciertos tipos de cánceres y otra serie de trastornos asociados a la exposición continuada a este metaloide.

Para otros elementos geogénicos frecuentemente asociados al arsénico, como boro, uranio, vanadio o flúor, también se han establecido límites máximos en agua potable, siendo 500 $\mu\text{g/L}$ el límite máximo recomendado para boro, 15 $\mu\text{g/L}$ para uranio, 1500 $\mu\text{g/L}$ para flúor y 15 $\mu\text{g/L}$ para el vanadio, mientras que para otros elementos, como el wolframio, no existe directriz, bien porque no se dispone de suficientes estudios relativos a su efecto tóxico en el organismo y por tanto no es posible establecer un valor límite, o bien porque, debido a la insolubilidad o escasez del elemento en la corteza terrestre, se considera improbable que esa sustancia alcance una concentración peligrosa en el agua (WHO, 1993; Directiva 98/83/CE, OEHHA 2000).

Las aguas subterráneas de áreas muy extensas del planeta superan ampliamente el valor límite recomendado por la OMS y establecido por las legislaciones de la mayoría

de países para el arsénico en aguas potables (10 µg/L), razón por la cual este elemento constituye un problema generalizado de ámbito mundial, alcanzándose situaciones alarmantes en Latinoamérica y en el sureste de Asia. En España el problema no llega a ser tan grave, pero desde que se establecieron, en 2004, los nuevos límites de concentración, muchas aguas de abastecimiento en España han sido declaradas no potables.

El arsénico y otros elementos traza tales como Cd, Pb, Hg, Se... son particularmente importantes de detectar porque no son biodegradables, resultan tóxicos incluso a niveles de exposición muy bajos y pueden acumularse en órganos humanos vitales, produciendo toxicidad progresiva (Alam, 2003).

En la actualidad, el arsénico está considerado como un elemento cancerígeno por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC), siendo un contaminante que la OMS sitúa entre las diez sustancias químicas más preocupantes para la salud pública. Los efectos más característicos, por una exposición prolongada al arsénico inorgánico, son la aparición de lesiones cutáneas y cáncer de piel. El *Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico* (HACRE) es una enfermedad manifestada en lesiones de la piel que puede derivar en cáncer. A su vez, la presencia de aguas contaminadas con arsénico pone en riesgo a las comunidades de padecer enfermedades cardiovasculares, dermatológicas y oncológicas, ya sea por toxicidad aguda o crónica, ya que incluso bajas concentraciones de arsénico, cuando se ingieren durante un largo período de tiempo, puede resultar en una gama de condiciones graves, conocidas colectivamente como arsenicosis; siendo comunes los casos de traqueobronquitis, enfisema, fibrosis pulmonar, lesiones cancerígenas en pulmón, hígado, esófago, vejiga, aparato digestivo, laringe y riñón. A su vez, el inicio de la arsenicosis puede agravarse con la malnutrición y las deficiencias de micronutrientes u otras enfermedades relacionadas. Williams et al. (2009) informaron que el As podría perturbar el balance de micronutrientes en el arroz, limitando los niveles de Se, Zn y Ni.

Arsénico: situación mundial

Los primeros casos de envenenamiento generalizado por arsénico en los tiempos contemporáneos se registraron en Argentina y Taiwán hacia la mitad del siglo XX (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Como ya se ha mencionado, la contaminación de las aguas subterráneas por arsénico es un problema muy extendido, presentándose en más de 70 países de los cinco continentes (Ravenscroft et al., 2009; López-Geta et al., 2009). En las dos últimas décadas se han detectado y documentado acuíferos severamente contaminados por arsénico en el sudeste asiático (Bangladesh, China, India, Nepal, Camboya, Vietnam...) y en América (Argentina, Chile, México, Estados Unidos...). Aunque de menor gravedad y extensión, en Europa también se han documentado acuíferos contaminados en Hungría, Francia,

España y Reino Unido, entre otros. La magnitud del problema, en términos de población expuesta a altas concentraciones de As, es mayor en la cuenca de Bengala (Asia). En Bangladesh, la contaminación de las aguas subterráneas por arsénico es de tal magnitud que está siendo considerado el peor envenenamiento masivo del siglo, con más de 50 millones de personas expuestas a este elemento.

La presencia de este metaloide en el agua es un problema sanitario importante pero sus consecuencias se multiplican en las zonas de actividad agrícola y ganadera. Allí, este tóxico, presente en la naturaleza en rocas sedimentarias y/o volcánicas, se incorpora en la cadena alimenticia a través de plantas y animales lo que amplía su efecto nocivo.

A pesar de las entradas localizadas de As por actividades humanas, gran parte de la contaminación de las aguas subterráneas con este metaloide surge a partir de fuentes geogénicas. En la siguiente Figura se muestra la distribución mundial de acuíferos con altos contenidos en arsénico, incluyendo aguas geotermales y agua contaminada por actividades mineras.

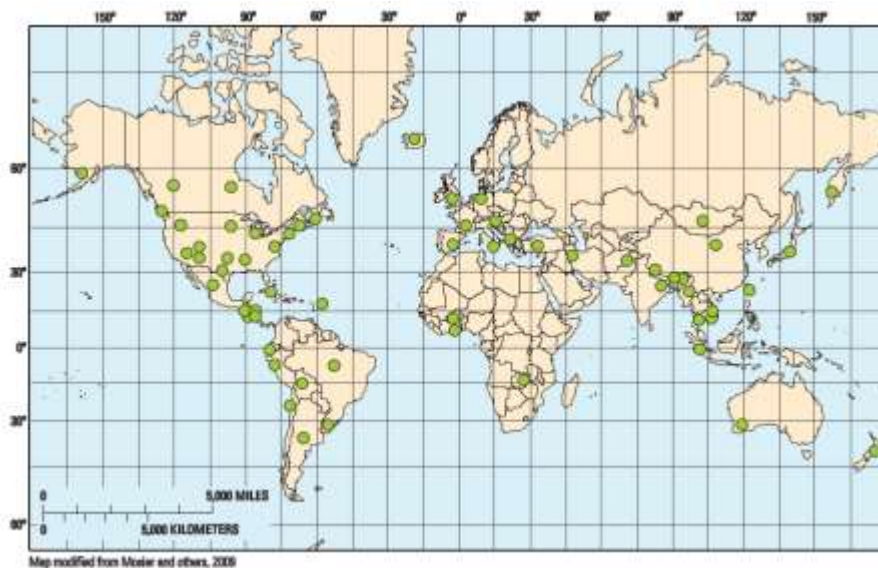


Fig. 1.1. Distribución mundial de acuíferos en los cuales la concentración de arsénico en agua subterránea, excede $10 \mu\text{g/L}$ (Barringer y Reilly, 2013).

Una característica común a todos los acuíferos contaminados por arsénico, tanto en España como en otras latitudes, es el alto grado de variabilidad espacial en los niveles de As en las aguas subterráneas. Esto significa que es difícil predecir de forma fiable la concentración del elemento en un pozo en particular a partir de los resultados de los pozos vecinos (Smedley y Kinniburgh, 2002; Carretero, 2016). También se han detectado variaciones estacionales no muy bien explicadas hasta la fecha (Calvo Revuelta et al., 2003; Vega et al., 2004).

La Tabla 1.1, adaptada de Nordstrom (2002), muestra algunas estimaciones relacionadas con la presencia de As en las aguas subterráneas de diversos países: población potencialmente expuesta, concentración y condiciones ambientales de los acuíferos afectados. A la vista de los trabajos publicados en fechas más recientes, cabe pensar que el problema a nivel mundial es aún más grave de lo que pueda deducirse de esta Tabla, pues el número de regiones y países afectados no cesa de crecer.

País	Población expuesta	Concentración (µg/L)	Origen: Condiciones ambientales
Bangladesh	30.000.000	<1 a 2500	Natural: Sedimentos deltaicos y aluviales con fosfato y materia orgánica elevados.
Oeste Bengala	6.000.000	<10 a 3200	
Vietnam	>1.000.000	1 a 3500	Natural: Sedimentos aluviales
Tailandia	15.000	1 a >5000	Antropogénico: minería
Taiwan	200.000	10 a 1850	Natural: pizarras arcillosas, zonas costeras
Mongolia	500.000	1 a 2400	Natural: sedimentos aluviales y lacustres, alta alcalinidad
Argentina	2.000.000	1 a 9900	Natural: rocas volcánicas, aguas termales, alta alcalinidad.
Chile	400.000	100 a 1000	Natural y antropogénico: rocas volcánicas, cuencas cerradas, minería.
México	400.000	8 a 620	Minería del oro
Brasil	--	<1 a 350	Natural y antropogénico: rocas volcánicas, minería.
Alemania	--	<10 a 150	Natural: areniscas mineralizadas
Hungría, Rumanía	400.000	<2 a 176	Natural: sedimento aluvial, materia orgánica
España	>50.000	<1 a 200	Natural: sedimentos aluviales
Grecia	150.000	--	Natural y antropogénico: minería y aguas termales
Reino Unido	--	<1 a 80	Minería
USA, Canadá	--	<1 a >100000	Natural y antropogénico: minería, CCA, aguas termales, cuencas cerradas, sedimentos aluviales
Ghana	<100.000	<1 a 175	Natural y antropogénico: minería del oro

Tabla 1.1. Estimación de población expuesta a altos niveles de As en aguas de bebida.

En España, los problemas relacionados con la presencia de As han aumentado significativamente en los últimos años. Por un lado, el cambio en la normativa de la CE y el cambio correspondiente en el Real Decreto, RD 140/2003 (BOE 45 de 2003), que redujeron el límite de 50 a 10 $\mu\text{g/L}$ en línea con las recomendaciones de la OMS (WHO, 2001) han provocado que muchos recursos hídricos superen el límite y hayan dejado de ser potables. Por otro lado, el número de acuíferos con niveles excesivos de arsénico no ha dejado de incrementarse.

Los primeros estudios en relación con niveles de arsénico en aguas de abastecimiento de origen subterráneo se realizaron en Salamanca (Blanco et al., 1998) y en Madrid (Hernández et al., 2002), detectándose niveles de arsénico superiores a 50 $\mu\text{g/L}$ (nivel máximo permitido antes del año 2003).

Una de las áreas más afectadas de España, tanto por extensión como por concentración de arsénico en las aguas, se encuentra en los acuíferos del Cenozoico de la cuenca del Duero (Gómez et al., 2006). El problema se identificó por vez primera en el año 2000, a raíz de la realización de análisis químicos en las aguas que abastecían a la población de Íscar (Valladolid). Los análisis en otras localidades de Castilla y León confirmaron la verdadera envergadura del problema, ya que los altos contenidos de arsénico en las aguas subterráneas se extendían por un amplio sector de la Cuenca del Duero que implicaba extensas áreas de Valladolid, Ávila y Segovia (Delgado et al., 2009). En algunas zonas de la cuenca, las concentraciones en aguas subterráneas alcanzan valores de varios cientos de $\mu\text{g/L}$ (concentración máxima registrada, 640 $\mu\text{g/L}$) (Sahún et al., 2004).

La solución planteada inicialmente consistió en el aprovechamiento de las aguas superficiales de los ríos Adaja y Eresma, resolviendo el abastecimiento de agua potable a la zona afectada, que ha sido el más urgente por su gravedad y su trascendencia social. Aunque el problema de abastecimiento se ha solventado, el agua subterránea sigue siendo un recurso socio-económico de vital importancia en esta zona semiárida de la cuenca y se sigue empleando profusamente en la agricultura, ganadería e industria de la región. La sobreexplotación de los acuíferos, junto con las elevadas tasas de evaporación provocadas por la aridez del clima, está empeorando paulatinamente la calidad de las aguas de la región, que presentan contaminación por nitratos y por As y otros elementos traza geogénicos.

Mecanismos de movilización de arsénico en aguas subterráneas

Cabe destacar que la toxicidad del arsénico no solo depende de su concentración total sino del estado de oxidación, de la estructura química y de la solubilidad en el medio biológico (Henke, 2009; Nriagu et al., 1994; Sharma y Sohn, 2009), siendo los compuestos orgánicos de arsénico menos tóxicos que los inorgánicos.

En el medio ambiente, el As puede presentarse en varios estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5, tanto en especies orgánicas como en inorgánicas, estando por lo tanto sujeto

a procesos de oxidación-reducción, precipitación-disolución, adsorción-desorción y metilación orgánica y bioquímica.

En el medio acuático el As se puede encontrar formando arsenitos, As(III), y arsenatos, As(V), aunque también puede formar ácido metilarsónico, MMA, y ácido dimetilarsínico, DMA, compuestos metilados de menor toxicidad. Aunque tanto As(V) como As(III) son móviles en el medio acuático, es precisamente el As (III) el estado más lábil y biotóxico. De esta manera, la toxicidad de las diferentes especies de As decrece en el orden Arsina (H_3As) > As(III) inorgánico (arsenito) > As(III) orgánico > As(V) inorgánico (arsenato) > As(V) orgánico > compuestos arsenicales y arsénico elemental.

En aguas naturales, con pH próximo a la neutralidad, las especies de As(V) que predominan son los oxoaniones protonados $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$, mientras que la única especie de As(III) que predomina en ese rango de pH es el ácido arsenioso, H_3AsO_3 .

El estado de oxidación del arsénico y la carga de las especies que forma, factores clave que afectan a su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH del medio acuoso. De hecho, el arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y los elementos formadores de oxoaniones por su facilidad para movilizarse a los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH entre 6,5 y 8,5). El diagrama Eh-pH (diagrama de Pourbaix) para el arsénico mostrado en la Fig. 1.2 permite conocer los intervalos de potencial redox y pH a los cuales predomina cada una de las especies acido-base de As(III) y As(V). Con sólo medir el potencial redox y el pH del agua, este diagrama puede usarse para predecir la especiación de As inorgánico en aguas (Smedley y Kinniburgh, 2002).

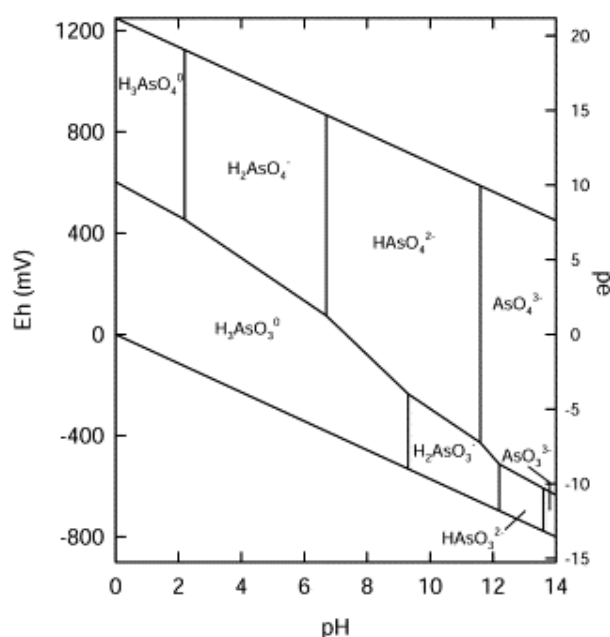


Fig. 1.2. Diagrama Eh-pH de especies de As en agua para el sistema As-O₂-H₂O, a 25°C y 1 bar (Brookins, 1988).

En condiciones oxidantes y bajos valores de pH (inferiores a 6,9), el estado As(V) predomina sobre el As(III), encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- , mientras que a pH más alto, prevalece HAsO_4^{2-} . Por el contrario, en condiciones reductoras predominará la especie neutra H_3AsO_3 hasta pH superior a 9, requiriéndose condiciones fuertemente alcalinas para que aparezcan especies aniónicas de As(III) (Brookins, 1988; Yan et al., 2000).

De este modo, la diferente toxicidad de las especies de As(III) y As(V), junto con los diferentes mecanismos de movilización relacionados tanto con el estado de oxidación como con la carga de la especie predominante, hacen necesario conocer no solo la concentración total del elemento en el agua, sino también su distribución entre las diferentes especies químicas.

Problemas de elevados niveles de As en aguas subterráneas se pueden detectar tanto en condiciones reductoras y oxidantes, como en climas húmedos, templados y áridos, ya que se han encontrado aguas con altos contenidos de arsénico de origen natural en ambientes muy diferentes (Smedley y Kinniburgh, 2002; Sahún et al., 2004; García-Sánchez y Álvarez-Ayuso, 2003):

- cuencas cerradas en zonas áridas y semiáridas,
- acuíferos, generalmente aluviales, con condiciones fuertemente reductoras,
- aguas geotermales,
- áreas con actividad minera donde se produce oxidación de sulfuros minerales.

También se han identificado acuíferos con predominio de rocas carbonatadas y gradientes térmicos que presentan elevados niveles de arsénico en sus aguas (Taiwán). Esta variedad de condiciones ambientales complica la interpretación del origen y procesos que ponen al arsénico en disolución. Por ello, no siempre es posible identificar las causas de la contaminación de arsénico en el agua subterránea, ya que se requiere estudios interdisciplinarios de campo y de laboratorio, geológicos, químicos, biológicos y físicos. La diversidad de condiciones ambientales en las cuales se encuentran altas concentraciones de arsénico hace que no sea posible plantear un único modelo hidrogeológico para explicar la contaminación por arsénico de los acuíferos.

Aunque los materiales de la litosfera no presenten grandes concentraciones de arsénico, una pequeña cantidad relativa de arsénico liberado por procesos de desorción o disolución puede elevar la concentración de arsénico en el agua por encima de $10 \mu\text{g/L}$. A su vez, para que existan altos contenidos en arsénico en agua, no basta con que tengan lugar mecanismos por los cuales éste se libere de la fase sólida, sino que además el arsénico liberado tiene que permanecer en el agua, es decir, no tiene que ser transportado ni transferido a otro medio, ni tampoco se han de producir procesos de dilución por mezcla.

Los fenómenos de transferencia de arsénico a otros medios dependen de los coeficientes de adsorción sobre los materiales disponibles en los acuíferos, mientras que los procesos de dilución obedecerán al régimen hidrogeológico del acuífero. A su vez, a diferencia de la desorción, la disolución es eficaz en la movilización de arsénico no lábil, incorporado en la red estructural del mineral. De esta manera, la existencia de elevadas concentraciones de As en aguas subterráneas está controlada por tres factores:

- *Fuente primaria de arsénico*, no son muy frecuentes las mineralizaciones primarias de As, pero puede aparecer coprecipitado en otros minerales. Otros minerales, como los sulfuros, los óxidos y oxihidróxidos metálicos (especialmente de Fe, aunque también de Al y Mn), las arcillas y la materia orgánica, presentan cierta capacidad de adsorción de arsenitos y arsenatos.

- *Procesos de movilización-retención* en la interfase agua-sedimento, que se produce en función de las condiciones del medio o bien provocado por desorción competitiva causada por otros iones presentes en la disolución

- *Transporte* como especie disuelta en el agua, directamente relacionado con los procesos de adsorción/desorción. Se ha comprobado que la velocidad de transporte es diferente para arsenito y arsenato, dependiendo además de factores como el pH y potencial redox (Gulens y Champ, 1979).

La concentración de arsénico en las aguas naturales posiblemente está controlada en gran medida por procesos de interacción sólido-solución. A su vez, existen dos categorías fundamentales de procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida que controlarán la movilización de arsénico en el agua: 1) reacciones de adsorción-desorción y 2) reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida.

La desorción del arsénico adsorbido en la fase sólida está condicionada por los cambios en pH, cambios del potencial redox que provocan oxidaciones o reducciones, la presencia de iones competitivos y los cambios en la estructura cristalina de la fase sólida. Por su parte, las reacciones de coprecipitación-codisolución están controladas por el pH, temperatura, estado de oxidación y concentración de otras especies competitivas en disolución.

La concentración en la superficie no solo depende del componente implicado y de la carga superficial, sino también de otros iones en solución y de su concentración, ya que competirán para ocupar sitios en la superficie. La principal consecuencia es que, a determinadas condiciones de concentración de una especie iónica, ésta puede provocar la desorción de otra especie previamente adsorbida. Dada la cantidad de especies iónicas que pueden estar en solución, y por tanto compitiendo por ocupar los sitios de intercambio, es muy complejo describir las reacciones de superficie para un caso dado. A diferencia de las reacciones de precipitación-disolución, la adsorción-desorción tiende a ser rápida para la escala temporal geológica (Lillo, 2004).

En la mayoría de los casos, el arsénico se encuentra inmóvil en rocas y sedimentos; como resultado, el arsénico se encuentra en las aguas subterráneas sólo a nivel de trazas. Sin embargo, existen varias condiciones y procesos geoquímicos que pueden desencadenar la liberación natural de arsénico del material del acuífero en las aguas subterráneas, dentro de los cuales, se destacan cuatro principales, como se muestra resumido en la Tabla 1.2 (Smedley y Kinniburgh, 2002; Ravenscroft et al., 2009): desorción alcalina en condiciones oxidantes, disolución de óxidos y oxihidróxidos en condiciones reductoras, oxidación de sulfuros y procesos que implican la mezcla con aguas geotermales, donde el arsénico es lixiviado a partir de rocas por el agua caliente, ya sea a gran profundidad o en zonas de actividad volcánica.

	Procesos de movilización de arsénico	Señales características	Países afectados
Disolución reductiva	Produce aguas reductoras casi neutras. Reducción impulsada por la descomposición de la materia orgánica. El arsénico se libera como As (III) cuando el sorbente se vuelve inestable y se disuelve. Más de un sorbente puede estar presente, pero los más comunes son los óxidos de hierro.	Bajo nivel de O ₂ Bajo NO _x y SO ₄ ²⁻ . Alto HCO ₃ , Fe, compuestos orgánicos disueltos. pH próximo a la neutralidad y Eh<0	Bangladesh, India, Vietman, China, Hungría
Desorción alcalina	Produce aguas alcalinas-óxicas. En condiciones oxidantes, se produce la desorción de As (V) si se alcanzan valores de pH≥8,5. Materia orgánica presente	pH≥8,5 Alto HCO ₃ ⁻ , F, V Bajo Fe y Na ²⁺ >Ca ²⁺	Argentina, EE.UU, España, China
Oxidación de sulfuros	Produce aguas ácidas-sulfatadas. Oxidación de sulfuros, como pirita, arsenopirita ocurre en condiciones óxicas. Abundante O ₂ . Genera condiciones ácidas. Generalmente localizable, asociado con áreas mineras.	pH<7 Alto SO ₄ ²⁻	Tailandia, Ghana, EE.UU.
Arsénico geotermal	Formadas por lixiviación de silicatos de rocas a alta temperatura en áreas de volcanización o donde la circulación de agua subterránea es rápida y profunda. Generalmente localizable, asociado con áreas de actividad geotermal.	pH cercano a la neutralidad Elevada T Correlación positiva con Cl	Chile, China, Nicaragua

Tabla. 1.2. Procesos naturales geoquímicos de liberación de As en aguas subterráneas.

De estos mecanismos, los dos más frecuentes que afectan a gran parte de las áreas son:

Desorción de oxoaniones de As en condiciones alcalinas (pH>8.5). La isoterma de adsorción no lineal (Fig 1.3) para As (V) determina que, en medios neutros o ligeramente ácidos, la cantidad de arsénico adsorbido es grande, incluso cuando las concentraciones de arsénico disuelto son bajas. Pero en condiciones oxidantes y alcalinas se produce la desorción de As(V) si se alcanzan valores de pH alto (>8,5) debido al efecto competitivo del ión hidróxido. El As(III), por su parte, tiene menor tendencia a adsorberse aunque, una vez adsorbido, requiere pH más elevado para desorberse. Otros oxoaniones como

vanadatos, fosfatos, wolframatos o molibdatos pueden sufrir procesos similares de adsorción/desorción.

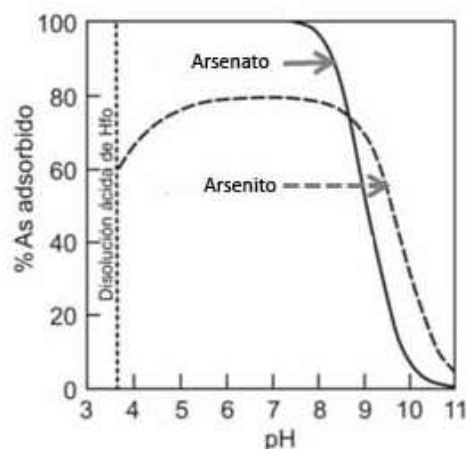


Fig. 1.3. Curvas de adsorción de As(III) y As (V) en función del pH.

La presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} puede facilitar la adsorción de especies de As(V) negativamente cargadas. Efectos similares puede tener el Al^{3+} en aguas ácidas y el Fe^{2+} en aguas reductoras.

Los oxoaniones de arsénico compiten con los aniones más abundantes en agua como sulfato, bicarbonato o cloruro. Se ha observado que altas concentraciones de carbonato y bicarbonato en aguas subterráneas dificultan la retención del arsénico adsorbido por los minerales que componen el sustrato rocoso de los acuíferos, especialmente óxidos de Fe y Mn y arcillas. El fosfato también ejerce un efecto competitivo y puede estar presente en las aguas, especialmente cuando el acuífero entra en contacto con suelos agrícolas a los que se ha aplicado fertilizantes inorgánicos.

El proceso de desorción en condiciones alcalinas es considerado como uno de los mecanismos más efectivos en cuanto a movilización de As en condiciones oxidantes, dándose además una correlación positiva entre la concentración de arsénico en la fase acuosa y el pH.

Los procesos evaporativos en ambientes áridos permiten el mantenimiento de valores altos de pH, así como concentraciones altas en Cl^- , F^- y U. En general, este mecanismo no explicaría las concentraciones altas de arsénico observadas en ambientes reductores, ya que éstos suelen tener un pH próximo al valor neutro.

El otro mecanismo que de forma frecuente conduce a movilización de As es el desarrollo de condiciones fuertemente reductoras a valores de pH próximos a la neutralidad que provocan la disolución de arsénico de minerales ricos en este elemento, y/o a la disolución en condiciones reductoras de óxidos de hierro (III) y manganeso (IV) que contienen arsénico adsorbido. La causa más común es el enterramiento rápido de sedimentos ricos en materia orgánica, donde la cantidad de materia orgánica presente

en el sedimento determinará la rapidez con que se alcanzarán las condiciones reductoras. Se requiere además que sea un sistema cerrado a la entrada de oxígeno o al menos con baja disponibilidad al mismo. En condiciones reductoras, parece que una de las primeras reacciones que se producen es el paso de arsenato, adsorbido en condiciones oxidantes, a arsenito que está adsorbido más débilmente en la superficie de minerales. Por otra parte, en ambientes reductores las aguas tienen por lo general valores de pH próximos al valor neutro, por lo que en este caso el pH no parece ejercer un control importante sobre la desorción de arsénico.

Para calcular la probabilidad de que el arsénico esté presente en el agua a concentraciones superiores a la establecida por la OMS (10 µg/L), Amini et al. (2008) han desarrollado un método mediante el cual el riesgo de contaminación en una zona determinada se puede estimar a partir de datos ambientales (contenido de iones mayoritarios en el agua, pH, potencial redox), geológicos (composición de las rocas sedimentarias), topográficos y climatológicos, sin tener que analizar cada una de las muestras de todos los recursos de aguas subterráneas. Los siguientes mapas (Fig. 1.4) reflejan las áreas con mayor probabilidad de presentar niveles elevados de As.

Se puede apreciar que los acuíferos previsiblemente contaminados por arsénico presentan una amplia distribución espacial. En España, cabe destacar que la zona de la cuenca del Duero está coloreada en uno de los mapas (b), indicando una probabilidad elevada de que el As pase al agua en condiciones alcalinas oxidantes. Aunque son solo modelos predictivos, han sido confirmados en la mayoría de acuíferos estudiados.

Las contribuciones geotérmicas y la oxidación de sulfuros también pueden dar lugar a concentraciones elevadas de arsénico en el agua subterránea, pero estas condiciones tienden a estar más localizadas y no se han incluido en el modelo.

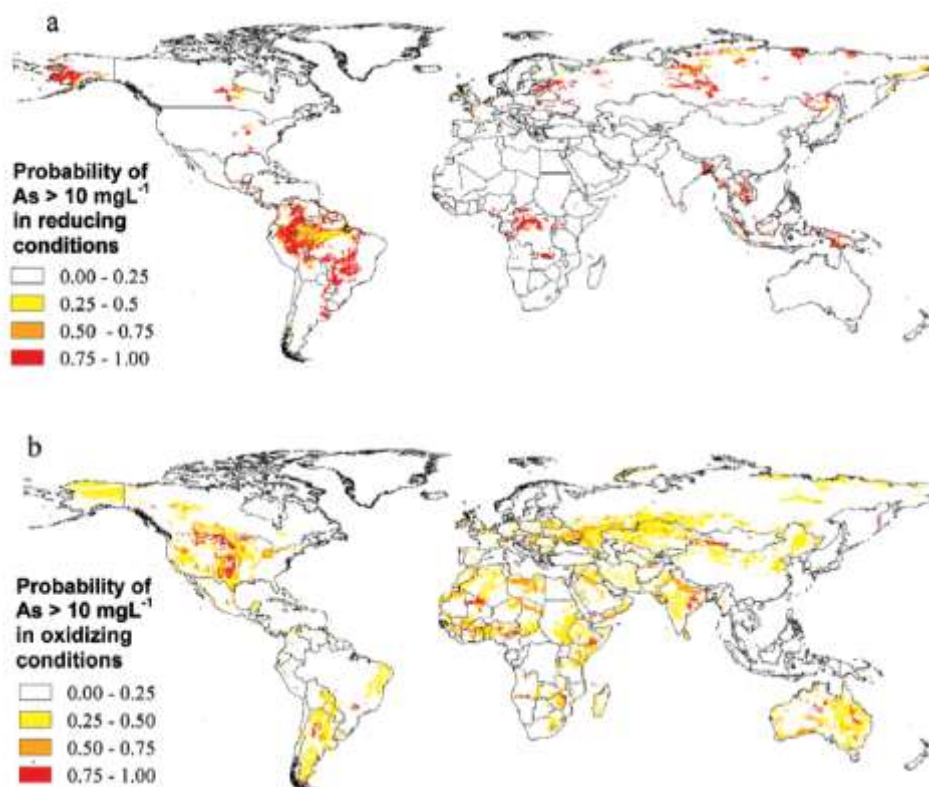


Fig. 1.4. Modelos globales de probabilidad de contaminación por arsénico geogénico en aguas subterráneas, (a) condiciones reductoras (b) aguas alcalinas condiciones oxidantes

A su vez, estudios realizados en las aguas subterráneas de la cuenca del Duero y en acuíferos de otras latitudes, han mostrado que existe una correlación significativa entre los contenidos de As y otros elementos traza, especialmente elementos formadores de aniones como U, W, B, F, V..., en las aguas de estos acuíferos (Henke, 2009), lo que parece corroborar el primer mecanismo de lixiviación de arsénico descrito, apuntando a un origen geogénico común para estos elementos.

Respecto al vanadio, en el entorno natural existe tanto como oxocación y oxoanión en función de su estado de oxidación, V(IV) o V(V), respectivamente. En aguas oxidantes, el V(V) está presente como vanadato (H_2VO_4^- o HVO_4^{2-}), mientras que en ambientes reductores los oxocaciones VO^{2+} y $\text{VO}(\text{OH})^+$ son considerados los más estables. La movilidad de este elemento es muy diferente, siendo las especies de vanadato más móviles que el vanadilo, mucho más insoluble por estar más fuertemente adsorbido (Wehrly y Stumm, 1989; Lu et al., 1998). Aunque muchos minerales pueden ser ricos en V, los procesos que controlan la liberación y movilización de V en entornos de meteorización han sido mucho menos estudiados en comparación con otros elementos como el As.

Por su parte, el uranio, en aguas subterráneas se presenta en diferentes estados de oxidación, aunque el estado más común es U(VI) presente como oxocación uranilo, UO_2^{2+} , a pH ácido y condiciones oxidantes. Este ion forma complejos fácilmente con carbonatos a pH neutro-alcálinos, de modo que el pH del agua y la alcalinidad regulan las formas solubles de U. En ambiente oxidantes dominan las especies $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (pH≈6-8) y $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (pH > 8). La correlación positiva entre este elemento y el ión bicarbonato es común en las aguas subterráneas. Los carbonatos de uranilo aumentan la solubilidad de los minerales de U, de modo que en estas condiciones el uranio se adsorbe débilmente sobre partículas sólidas (Katsoyiannis et al., 2006). Las formas de uranio(VI) también interaccionan con otros aniones mayoritarios y minoritarios como fosfato, cloruro, sulfato o fluoruro (Chabaux et al. 2003; Porcelli y Swarzenski 2003).

Los diagramas de Pourbaix que se muestran en la Fig. 1.5. exponen los intervalos de Eh y pH a los que predominan cada una de las especies de U y V.

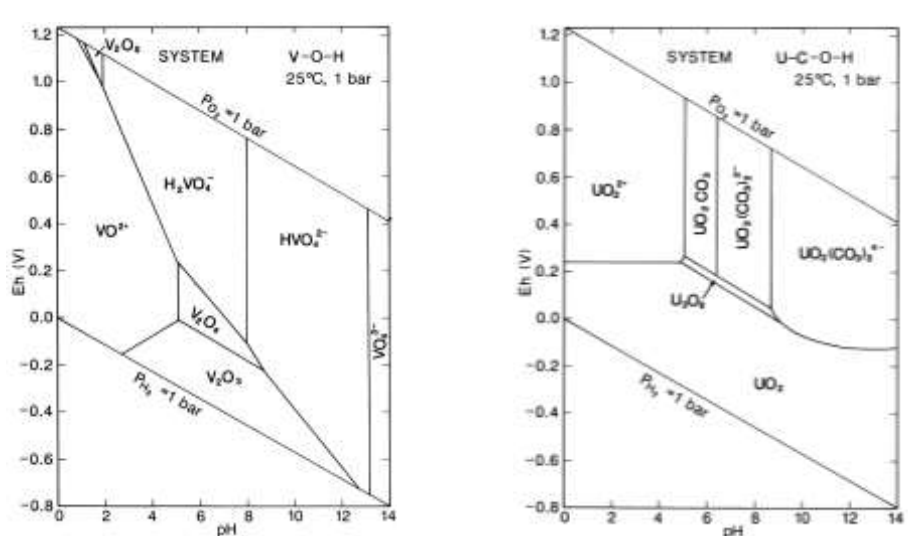


Fig. 1.5. Diagrama Eh-pH de especies de V y U en agua para el sistema V-O₂-H₂O y U-C-O₂-H₂O, a 25 °C y 1 bar (Brookins, 1988).

Cuanto más plenamente se comprenda cómo, cuándo y dónde se moviliza el As y otros elementos geogénicos a partir de materiales geológicos, o de las emisiones antropogénicas al medio ambiente, más efectivas serán las soluciones que se propongan para solucionar este importante problema de contaminación, mejorando la calidad de vida de las personas y el estado medioambiental (Barringer y Reilly, 2013).

La presencia de altos niveles de arsénico en el agua es un tema prioritario de preocupación ambiental, que limita el uso del recurso para agua potable y otros propósitos, e impide el crecimiento socioeconómico, la sostenibilidad del uso racional de los suelos y el desarrollo sostenible de la agricultura. Por lo tanto, se necesitan datos para mejorar la comprensión de la distribución geográfica y de la génesis geológica del As

en acuíferos, para conocer los factores que influyen en su movilidad en el agua subterránea (Litter et al., 2009).

Por ello, en este trabajo se propone contribuir al conocimiento de las causas de la contaminación de arsénico en aguas subterráneas de Castilla y León (España) y poder establecer el mecanismo de movilización predominante, para lo cual es necesario conocer la composición de las aguas subterráneas e investigar las correlaciones que se establecen entre los distintos parámetros físico-químicos. La aplicación de herramientas hidroquímicas clásicas (diagrama de Piper) y de métodos estadísticos multivariantes (análisis en componentes principales, análisis de conglomerados...) resulta muy adecuado para éste propósito.

“El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida y para el ejercicio de la inmensa mayoría de las actividades económicas; es irremplazable, no ampliable por la mera voluntad del hombre, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y en el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos... Se trata de un recurso que debe estar disponible no sólo en la cantidad necesaria sino también con la calidad precisa...”

Preámbulo de la Ley de Aguas de 1985.

CAPÍTULO 2.

Objetivos

2. Objetivos.

Este trabajo se ha centrado en investigar la hidroquímica y la distribución de arsénico y otros elementos traza geogénicos en aguas subterráneas de un área de la margen sur de la Cuenca del Duero, afectada por elevados niveles de arsénico en las aguas subterráneas. El área investigada perteneciente a la comarca de Tierra de Pinares, localizada en el entorno del río Cega, entre las localidades de Cuéllar (Segovia), Nava de la Asunción (Segovia) y Olmedo (Valladolid).

Para ello ha de investigarse la relación entre la concentración y distribución de las especies de arsénico con otros parámetros hidroquímicos de las aguas subterráneas, a fin de ahondar en la comprensión de los fenómenos que regulan la liberación y movilización de As y otros elementos geogénicos potencialmente tóxicos.

El objetivo general será extraer la mayor información posible sobre la hidroquímica de las aguas subterráneas y determinar los principales factores que regulan la presencia, movilidad y dispersión del As en las aguas subterráneas de la zona de estudio, pretendiendo elucidar las causas de las anomalías hidroquímicas observadas para ayudar a las autoridades competentes a delimitar zonas vulnerables o sujetas a riesgo potencial debido a la presencia de este elemento tóxico, con el objetivo último de que se puedan establecer las oportunas acciones correctoras e implementar patrones de utilización segura y racional de los recursos subterráneos, para poder así contribuir a una mejora en la calidad de vida de los ciudadanos respetando el derecho al acceso a este recurso vital.

Objetivos específicos

Para lograr el objetivo general, se realizaron una serie de experiencias, tales como:

- Obtención de la concentración y especiación de arsénico y de otras variables hidroquímicas posiblemente relacionadas con la presencia de As: aniones y cationes mayoritarios, elementos traza, pH, conductividad, potencial redox, contribuyendo a la caracterización de las aguas subterráneas del área investigada;

- Localización espacial de los niveles de arsénico y otros elementos presentes en el área de estudio;

- Análisis de los resultados con técnicas hidroquímicas clásicas para interpretar las características hidrológicas de la zona y la distribución de los elementos tóxicos presentes en el agua;

- Evaluación de la calidad de las aguas subterráneas como aguas de riego;

-Estudio, mediante técnicas estadísticas multivariantes, de la relación entre las variables estudiadas y de las similitudes entre las muestras analizadas, para encontrar asociaciones entre los objetos y las variables, generando modelos descriptivos y, en su caso, predictivos del comportamiento del arsénico y otros elementos traza geogénicos en los acuíferos existentes en la zona objeto de estudio.

CAPÍTULO 3.

Materiales y Métodos

3. Materiales y Métodos.

Localización del área de estudio:

El área objeto de estudio de este trabajo se localiza en la margen sur de la Cuenca del río Duero, comprendiendo numerosos municipios pertenecientes a las provincias de Valladolid y Segovia, localizadas en Castilla y León, comunidad autónoma de España (Fig.3.1 y Fig. 3.2). Esta zona es conocida por presentar niveles elevados de arsénico en las aguas subterráneas.

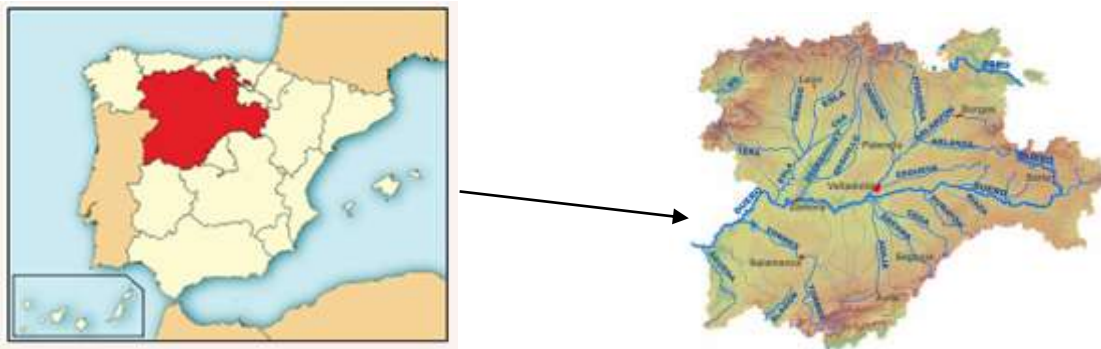


Fig. 3.1. Localización del área de estudio en Castilla y León, España. Izquierda: Mapa de España localizando Castilla y León; derecha: Mapa de Castilla y León señalando el área de estudio

La comarca se caracteriza por un clima templado, con veranos secos y calurosos e inviernos fríos y más húmedos. La temperatura media anual se encuentra en 12,7 °C, siendo julio el mes más caluroso del año, con un promedio de 22,3 °C, y enero el mes con menor temperatura media (4,2 °C). La precipitación media anual es de 432,6 mm, con valores mensuales que oscilan entre 12,6 mm en el mes de julio y 54,6 mm en octubre. Durante la estación seca el balance hídrico es negativo (Mayorga et al. 2014). Los datos climatológicos corresponden a la provincia de Valladolid, considerándose el período 1981-2010 (AEMET, 2010).

En condiciones naturales, la recarga del acuífero se realiza en su mayor parte a través de la infiltración de agua de lluvia, mientras que los ríos Cega, Eresma y Adaja, afluentes del río Duero, son la principal descarga.

El agua subterránea es de vital importancia en las regiones semiáridas de la cuenca, donde los recursos de agua para abastecimiento y riego son primordiales. Los principales recursos económicos de esta zona se centran en actividades agrícola-

ganaderas, con importante uso del agua subterránea para riego de cultivos tipo tubérculo, principalmente zanahoria, patata y remolacha, así como para animales de granjas porcinas y avícolas.

En la demarcación de la Confederación Hidrográfica del Duero se tienen contabilizadas aproximadamente 4 millones de hectáreas cultivadas, de las cuales un 13% son de regadío (ISACyL, 2012), siendo el riego por aspersión la técnica más utilizada en la Cuenca, que cubre el 53% de la superficie regable. Según el Informe de Sostenibilidad Ambiental de Castilla y León, el sector agrícola es el mayor consumidor de agua de Castilla y León.

Toma de muestras

Han sido analizadas 74 muestras de agua subterránea, de las cuales 55 proceden de sondeos o pozos, todos ellos perforados a más de 50 metros de profundidad y las 19 restantes han sido obtenidas de manantiales, situados en núcleos de población o en sus proximidades.

Los sondeos se muestrearon después de un cierto tiempo de funcionamiento de la bomba para poder desalojar, mediante esta purga, agua estancada en el pozo y obtener muestras representativas del acuífero (Cánovas Cuenca, 1990).

En la Figura 3.2 se representa la localización de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico de la zona de estudio, enumerados según el orden secuencial de muestreo. Se han incluido en el mapa los núcleos de población más importantes, tales como Olmedo, Íscar, Valledado, Bocigas o Cuéllar, así como los cursos fluviales, para una mejor visualización e interpretación del área estudiada. La proximidad de los sondeos muestreados en el área de Olmedo hace que los puntos se solapen. Para mejorar su visualización, se amplió esa zona hacia el margen inferior derecho del mapa.

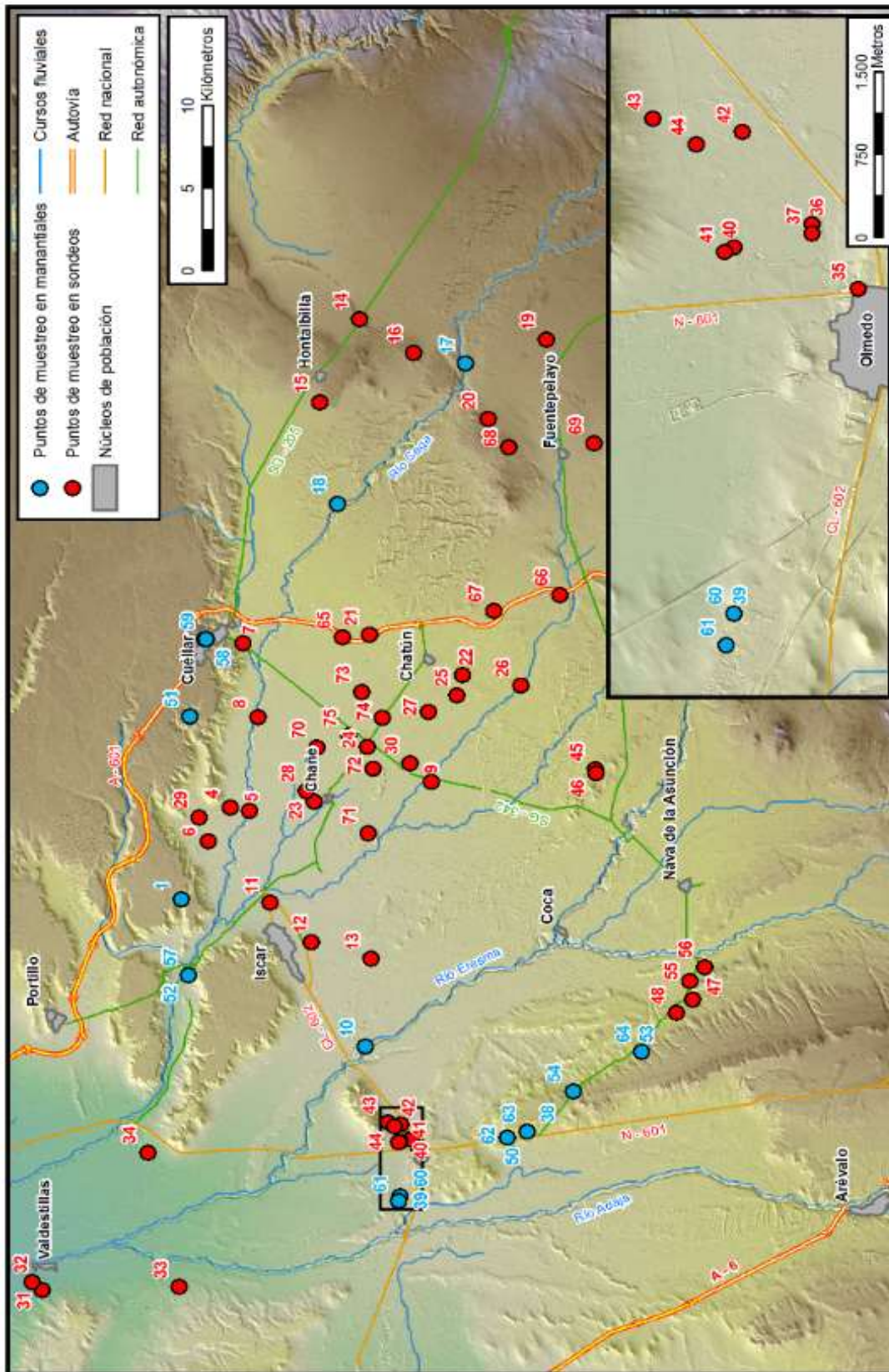


Fig. 3. 2 Localización de los puntos de muestreo en la zona de estudio.

Las muestras fueron filtradas in situ, a través de filtros de acetato de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro. Se almacenaron en recipientes de polietileno, previamente enjuagados con el agua a muestrear. Se llenaron completamente con el agua filtrada procurando no dejar una cámara de aire entre la muestra y el tapón de cierre para poder evitar así reacciones no deseadas, especialmente la oxidación de As(III) a As(V) (Gómez Ariza et al, 2000).

En cada punto de muestreo se tomaron tres muestras: una de ellas, destinada para la determinación de cationes metálicos mayoritarios y elementos traza, se acidificó con HNO_3 al 1% v/v; una segunda porción de muestra filtrada se acidificó con 0.1% de HNO_3 y se empleó para determinar las especies inorgánicas de As; a la tercera porción de agua filtrada no se le adicionó ningún reactivo, ya que se reserva para el análisis de aniones por cromatografía iónica y determinación de alcalinidad.

Las muestras se transportaron en neveras refrigeradas hasta laboratorio, donde se conservaron a 4°C hasta el momento de ser analizadas. La determinación de alcalinidad se realizó en menos de 24 h; la determinación del resto de aniones y de elementos metálicos se completó en menos de 2 semanas.

En cada punto de muestreo se han registrado los siguientes datos: número secuencial de la muestra, fecha de recogida, municipio de procedencia, tipo de captación, profundidad de la perforación en el caso de sondeos (dato proporcionado por el propietario) y localización geográfica, mediante un sistema de posicionamiento por satélite (GPS) para facilitar posteriormente la digitalización de los mapas.

Procedimientos analíticos:

A continuación se describen brevemente los procedimientos llevados a cabo en la determinación de los parámetros físico-químicos de las muestras estudiadas:

Varios parámetros se determinaron in situ: pH, temperatura (T), conductividad eléctrica (EC), y potencial redox (Eh).

pH y potencial redox se midieron con sendos milivoltímetros de campo CRISON mod. 507 equipados respectivamente con un electrodo combinado de vidrio y un electrodo combinado con sensor de Pt. La calibración del pH se llevó a cabo con disoluciones tampón de pH 4 y 7. Las medidas de potencial, referidas al electrodo de referencia de Ag/AgCl, KCl 3M, se corrigieron sumándoles un valor próximo a 220 mV (el valor exacto depende de la temperatura) para referirlas al electrodo normal de hidrógeno y se presentan como valores de Eh.

La conductividad eléctrica se midió con un conductímetro CRISON mod. 524, calibrado con un patrón de conductividad de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C (KCl 0.100 M). El mismo instrumento fue empleado para medir la temperatura.

Las determinaciones analíticas de alcalinidad y aniones mayoritarios han sido llevadas a cabo en el laboratorio del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid. La determinación de elementos traza, de cationes mayoritarios y la especiación de As(III)/As(V) se llevaron a cabo en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de dicha Universidad.

Alcalinidad:

La determinación de los aniones carbonato y bicarbonato se realizó mediante volumetría ácido-base.

En aguas naturales, la alcalinidad se debe fundamentalmente a la presencia de bicarbonatos, aunque si el pH del agua es superior a 8,5 es indicativo de la presencia de carbonatos; otros aniones como borato, fosfato y silicato pueden contribuir a la alcalinidad si sus concentraciones son significativas.

Las muestras se han valorado con una solución de ácido clorhídrico hasta pH 8,3 y 4-5. Estos puntos finales se han determinado visualmente mediante los indicadores adecuados. Con el indicador de fenolftaleína, el pH 8,3 está próximo al punto de equivalencia correspondiente a la valoración de hidróxido y de carbonato hasta hidrógenocarbonato intercambiando un protón, mientras que la heliantina vira cerca del segundo punto estequiométrico y visualiza la valoración de bicarbonato hasta ácido carbónico intercambiando un protón, y permite determinar la alcalinidad total.

Para la valoración de las muestras se utilizó solución de HCl 0,02 M, el cual fue normalizado frente al patrón primario Na_2CO_3 0,01M, empleando heliantina como indicador visual del punto final de la valoración.

Determinación de aniones:

La determinación de aniones mayoritarios (F, Cl, Br, NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{2-} y SO_4^{2-}) en las muestras de agua se llevó a cabo por cromatografía iónica, IC, técnica multianalito que permite ahorro de tiempo y costes. El procedimiento analítico validado en este trabajo es una adaptación de métodos normalizados internacionales (APHA, 1999; ASTM D4327, 2011; UNE EN ISO 10304-1, 2009; USEPA Method 300.1, 1997).

La determinación de aniones fue realizada a temperatura ambiente con un cromatógrafo iónico Metrohm792 IC BASIC equipado con un detector de conductividad, bomba peristáltica y módulo de supresión química e interfaz. Se empleó una columna de separación aniónica Metrosep A Supp4, de 250 mm de longitud y 4,0mm de diámetro interno, empaquetada con partículas de alcohol polivinílico recubiertas de grupo amonio cuaternario. Para proteger la columna se

empleó una precolumna Metrosep A Supp 4/5 Guard de 5 mm de longitud, 4.0 mm de diámetro interno y partículas de 5 μm de diámetro.

Como fase móvil (FM) se empleó una disolución de 1.8 mM Na_2CO_3 /1.7 mM NaHCO_3 , con un flujo de 1 mL/min, preparada diariamente por dilución de una fase móvil concentrada de concentración 180 mM Na_2CO_3 /170 mM NaHCO_3 , que se encuentra almacenada refrigerada.

El sistema de supresión química postcolumna se regeneró con una disolución de H_2SO_4 50 mM y posteriormente agua ultrapura para eliminar el exceso de ácido.

Para poder cuantificar los aniones, se prepararon diez multipatrones de calibración comprendidas entre 0,1-50 mg/L de fluoruro, cloruro y bromuro, y entre 0,2-100 mg/L de nitrito, nitrato, fosfato y sulfato, por dilución de una disolución multipatrón concentrada de aniones conteniendo 50 mg/L de F, Cl y Br y 100 mg/L de NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} . A su vez, estas disoluciones madres se prepararon para el caso de F^- y Br^- a partir de una solución patrón comercial de 1000 mg/L, mientras que para el resto de aniones se disolvieron, en agua ultrapura, las cantidades apropiadas de las correspondientes sales sódicas o potásicas, previamente desecadas en estufa a 105 ± 5 °C.

Para la preparación de disoluciones se utilizó agua ultrapura obtenida de un equipo compacto Milli-Q Academic que produce agua desionizada con conductividad inferior a 18 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Las líneas de calibrado se construyeron representando el área de pico ($\mu\text{S}/\text{cm}\cdot\text{min}$) frente a la concentración del anión (mg/L). Para asegurar la validez de las líneas de calibrado, se midió uno de los multipatrones de calibración al inicio de la sesión de trabajo, cada diez muestras y al finalizar la serie de muestras.

Para proceder a la cuantificación de los aniones en las muestras se inyectan en las mismas condiciones que los patrones, diluyéndolas con agua desionizada, cuando fue necesario, a concentraciones dentro del rango de calibración de cada anión. La concentración de anión de la muestra se calcula interpolando en la ecuación de la recta de calibrado.

Los distintos parámetros cromatográficos se eligieron atendiendo a las recomendaciones del fabricante del equipo, de la columna y precolumna (Metrohm Ltd., 2011): presión máxima aplicada a la columna, 12 MPa, volumen de inyección, 20 μL ; tiempo de cromatograma, 16 min.

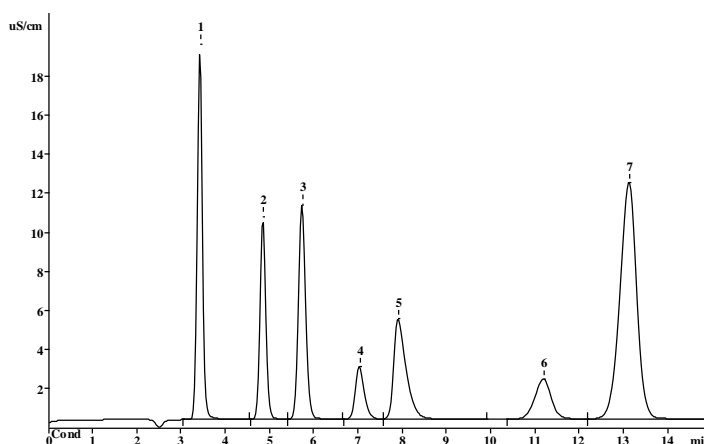


Fig. 3.3. Cromatograma correspondiente a un patrón de los 7 aniones analizados por IC.

Aniones	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
t _r (min)	3,4	4,9	5,8	7,2	8,1	11,3	13,3

Tabla 3.1. Tiempos de retención (min) de los aniones determinados por IC, en las condiciones experimentales empleadas.

Determinación de elementos minoritarios:

Para la determinación de arsénico en agua existen diferentes métodos analíticos, muchos de ellos no permiten la especiación del As y otros tienen una baja sensibilidad para la determinación del mismo a nivel de trazas. Para los fines de este trabajo se considera la espectrometría de masas acoplada inductivamente a un plasma (ICP-MS) la técnica más adecuada, dado que proporciona muy alta sensibilidad debido a sus bajos límites de detección y presenta la capacidad de análisis multielemental. A su vez, se puede combinar con técnicas de separación para el análisis de la especiación.

ICP-MS se clasifica entre los métodos analíticos aprobados por la EPA para el análisis de arsénico (EPA, 2002), alcanzando un límite de detección de 0,1 µg/L.

Por un lado, los elementos traza presentes en las muestras de agua se determinaron por ICP-MS, en un equipo HP 7500c *Agilent* equipado con un detector de masas cuadrupolo, con celda de colisión y sistema de reacción octopolar. El equipo fue calibrado con patrones preparados por dilución del multipatrón comercial, calibrándose en este caso de 1 a 100 µg/L. El flujo del gas portador fue de 1.05 L Ar/min y de 0.15 L Ar/min para el gas auxiliar. La bomba del nebulizador se ajustó a una velocidad de 0.15 rps y el flujo de gas en la celda de colisión fue 3.5 mL He/min.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de las relaciones m/z de las especies determinadas mediante este método.

Elemento	Li	B	Al	V	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Mo	Ba	W	U
m/z	7	11	27	51	55	56	63	66	75	95	137	182	238

Tabla 3.2. Relaciones m/z empleadas para la cuantificación de elementos traza por ICP-MS.

Especiación de Arsénico:

Los métodos usados para la especiación y determinación de arsénico consisten en la hibridación entre una técnica de separación y una técnica de análisis. La técnica de separación más común es la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en sus diversas modalidades.

En este trabajo, la especiación de arsénico se realizó acoplado un cromatógrafo de líquidos (HPLC) Agilent 1100 al equipo ICP-MS anteriormente descrito. La separación cromatográfica de las especies As(III) y As(V) se llevó a cabo con una columna Agilent G3154A de 4,6 mm de diámetro interno y 150 mm de longitud, empaquetada con una resina de intercambio aniónico de polimetacrilato hidrofílico como resina básica.

Las medidas de especiación de arsénico se llevaron a cabo sin celda de colisión. En experimentos anteriormente realizados en muestras de agua se comprobó la ausencia de las especies orgánicas MMA y DMA (Jitmanee et al., 2005; Rajakovic et al., 2013), por lo que sólo se calibró el equipo con patrones de las especies inorgánicas As(III) y As(V), de concentraciones comprendidas entre 1 y 100 ppb, preparadas por dilución a partir de la correspondiente disolución de 1000 ppm. La disolución madre de As(III) se preparó disolviendo 0,066 g de As_2O_3 (Sigma-Aldrich) en 50 mL de agua desionizada junto con una lenteja de NaOH, llevándola unos minutos a baño de ultrasonidos para facilitar la disolución del óxido; por su parte, la disolución madre de As(V) se obtuvo disolviendo 0,208 g de $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (Sigma-Aldrich) en 50 mL con agua ultrapura. A partir de estas disoluciones se prepararon el resto con ambas especies, mediante dilución con agua ultrapura.

La fase móvil empleada contiene 2mM de tampón fosfato (PBS) y 0,2mM EDTA- $Na_2 \cdot 2H_2O$ (pH=6,0) y se preparó diariamente por dilución 1:100 de una disolución madre de 200mM de PBS y 20 mM de EDTA, preparada ésta a partir de 1,2670 g de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, 0,1162 g de Na_2HPO_4 y 0,3722 g de EDTA- $Na_2 \cdot 2H_2O$ y enrasando en matraz de 50 mL.

Patrones y muestras se filtraron con filtros de nylon de 0,45 μm de tamaño de poro y 25 mm de diámetro y se inyectaron en el cromatógrafo (volumen de inyección 10 μL). A continuación se muestra uno de los cromatogramas obtenidos.



Fig. 3.4. Cromatograma correspondiente a un patrón de As (III) y As(V) (t_R : 2,3 min y 8,9 min, respectivamente) analizado por HPLC-ICP-MS.

Determinación de elementos mayoritarios:

Los elementos mayoritarios contenidos en las diferentes muestras de agua fueron analizados en un ICP-OES Varian 725-ES.

El equipo se calibró con patrones multielementales, preparados por dilución con agua desionizada a partir de una disolución patrón comercial de 1000 mg/L (ICP-multielement calibration standard solution X, Scharlau), calibrando de 0,05 a 75 ppm.

El flujo de plasma utilizado fue 15.0 L Ar/min y de 1.8 L Ar/min como gas auxiliar. La presión del nebulizador fue 180 kPa y el tiempo de lavado, 10 s. Las lecturas fueron tomadas como promedio de 3 medidas replicadas.

La Tabla 3.3 recoge las longitudes de onda (nm) de los elementos empleadas para la cuantificación:

Elemento	Ba	Ca	K	Mg	Na	Sr
$\lambda(\text{nm})$	455,4	317,9	766,5	280,3	589,6	407,8

Tabla 3.3. Longitudes de onda (nm) para la determinación de cationes por ICP-OES.

Herramientas estadísticas:

Las herramientas quimiométricas son de uso indispensable para la interpretación y visualización de datos analíticos medioambientales, donde existe una gran variedad y cantidad de datos que deben ser relacionados.

En este trabajo, además de los análisis univariantes, se han aplicado herramientas de análisis multivariante, que permitirán encontrar relaciones entre los parámetros estudiados y entre las muestras analizadas.

Para el desarrollo de los cálculos derivados del análisis univariante y multivariante se han utilizado los programas Minitab-17, IBM SPSS Statistics v20 y Matlab R2010a. Para los diagramas de Piper se ha recurrido al software GW-Chart.

La elaboración de los mapas topográficos se ha realizado mediante el programa ArcGIS 10.20.1.

Análisis estadístico univariante:

Con el objetivo de resumir el gran volumen de información recolectada durante la fase experimental, la población de datos de cada una de las variables analizadas ha sido descrita mediante parámetros estadísticos básicos: media, mediana, desviación estándar, curtosis, coeficiente de simetría, valor mínimo y máximo.

A su vez, la forma de la distribución de cada una de las variables analizadas se ha visualizado mediante gráficos de cajas y bigotes (*box plots*).

La normalidad de las distribuciones se ha analizado mediante la aplicación de gráficos de normalidad y el test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov.

Análisis estadístico multivariante:

El análisis multivariante incluye un conjunto de métodos estadísticos aplicables cuando se analizan un conjunto de variables en muestras diferentes. A través de los procedimientos multivariantes, que por lo general tienen como objetivo reducir la dimensionalidad de la matriz de datos, se visualizan con mayor facilidad las relaciones existentes entre las variables y/o entre las muestras.

Cuando las variables que se determinan difieren en el tipo de escala en el que se expresan y/o en el orden de magnitud, antes de aplicar las técnicas estadísticas multivariantes a la matriz de datos estos deben estandarizarse para evitar efectos no deseables, ya que las variables de mayor magnitud tendrán un peso superior, y en muchos casos injustificado, en el resultado final. En este trabajo los datos fueron normalizados por el método de autoescalado ($\mu=0$; $\sigma=1$) para permitir que todas las variables contribuyan por igual a la caracterización.

Los métodos multivariantes aplicados en este caso fueron el análisis clúster (o de Conglomerados) y el análisis en componentes principales (ACP).

Análisis Clúster:

El análisis de conglomerados jerárquicos o análisis clúster es un método de reconocimiento de pautas no supervisado, que tiene como objetivo clasificar objetos en clases con características similares, cuando no se conocen las clases a priori e incluso cuando no se sabe si los objetos van a poder ser diferenciados entre sí.

En este trabajo, los objetos se agrupan de forma jerárquica formando un diagrama de árbol o dendrograma, de acuerdo a su similitud, sin haber especificado a priori el número de grupos.

Este análisis calcula las distancias entre todos los pares posibles de muestras y concentra una muestra dentro de otra, paso a paso, hasta reunir todas las muestras en un solo grupo.

La interpretación consiste en la inspección visual del dendrograma: los objetos y/o variables que aparecen agrupadas en la misma zona del árbol se parecen más que aquellos que se sitúan en ramas más lejanas entre sí.

Como medida de disimilitud o distancia entre objetos y/o variables se ha empleado la *distancia euclídea* o euclidiana, calculada como raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores de las variables.

A su vez, el método de agrupamiento seleccionado para unir grupos ha sido el *método de Ward*, en el cual la distancia entre dos grupos es la suma de los cuadrados de las desviaciones de los puntos a los centroides. El objetivo de esta técnica es minimizar la suma de cuadrados dentro de cada clúster, dando como resultado agrupaciones más compactas (Massart et al., 1998).

Análisis en componentes principales

El ACP permite reducir la dimensionalidad de la matriz de datos original, de forma que, al disminuir el número de variables la visualización sea posible, por ello es de utilidad cuando el volumen de datos de que se dispone dificulta el reconocimiento de pautas.

Como se parte de la hipótesis de que no todas las variables originales contienen información relevante sobre los objetos, y de que algunas de ellas están correlacionadas entre sí, su reducción no implica una pérdida significativa de información.

Este análisis conlleva la diagonalización de la matriz de covarianzas, la cual coincidirá con la matriz de correlación si las variables están estandarizadas, para

transformar las variables originales en unas nuevas variables ortogonales, que no están correlacionadas entre sí, llamadas componentes principales y que son combinaciones lineales de las variables originales.

Los valores propios de los componentes principales representan el porcentaje de varianza que puede explicar el componente principal, mientras que las cargas de los factores (loadings) son coeficientes que expresan la contribución de las variables originales al componente principal. A los valores de las variables transformados se los llama puntuaciones o scores.

Si dos variables están correlacionadas entre sí, una de ellas puede sustituirse por una función de la otra, lo cual permite reducir la dimensionalidad. La reducción será tanto mayor cuanto mayor sea el número de coeficientes de correlación significativos.

La interpretación del ACP se hace visualizando, por separado o en conjunto, los gráficos de cargas y puntuaciones, por lo que las variables o muestras que sigan un hábito similar aparecerán agrupadas en dichos gráficos, siendo así posible atribuir a cada agrupamiento de muestras unas características comunes.

CAPÍTULO 4.

Resultados y Discusión

4. Resultados y Discusión

Todas las muestras de agua subterráneas obtenidas de la zona de estudio, fueron caracterizadas analizando más de 25 parámetros físico-químicos.

En una primera instancia, para validar los resultados analíticos se comprobó la electroneutralidad de las muestras comparando la concentración, en meq/L, de cargas positivas y de cargas negativas aportadas por los cationes y aniones mayoritarios analizados. Los cationes considerados fueron Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ y Sr^{2+} , mientras que se consideraron los siguiente aniones HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y F^- . Si el balance de cargas no es neutro significa, o bien que se ha ignorado un ión mayoritario, o que se ha producido algún error analítico. El criterio para validar los resultados fue una diferencia inferior al 5% entre el balance de cargas positivas y negativas, calculado mediante la siguiente expresión (APHA, 1999; Cánovas, 1986):

$$\% \text{ diferencia} = \frac{\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones}}{\sum \text{cationes} + \sum \text{aniones}} \times 100$$

A su vez, se debe cumplir la siguiente igualdad:

$$100 \times \sum \frac{\text{meq}}{\text{L}} \text{ cationes o aniones} = (0,9 - 1,1) E.C.$$

Del análisis de resultados, se obtuvo un balance próximo a la neutralidad para todas las muestras, excepto algunas de ellas que presentaron un déficit de aniones, bien por un error en el análisis, o por no haber cuantificado algún anión mayoritario, quizá silicato o borato.

Para la mayoría de las muestras la relación de los iones con la conductividad eléctrica se mantuvo dentro del rango esperado, entre 0,9-1,1.

Caracterización hidroquímica de las aguas subterráneas

La composición hidroquímica básica de las aguas de la zona de estudio se puede interpretar por medio de los diagramas de Piper, formados por dos triángulos equiláteros que representan la información de los contenidos, en meq/L, de aniones (SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) y cationes ($\text{Na}^+\text{+K}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+}) por separado, más un rombo central que combina la información de los otros dos triángulos. Son utilizados para lograr una visualización integral de las propiedades químicas de una muestra de agua, logrando una clasificación de acuerdo a su ubicación en el gráfico.

Se han representado en el diagrama de Piper (Fig. 4.1) las muestras de agua analizadas en función del nivel de As y de acuerdo a la profundidad del punto de muestreo. Así, M simboliza los manantiales superficiales, y S1, S2 y S3 representan los sondeos de 50-99 m, 100-150 m y >151 m, respectivamente.

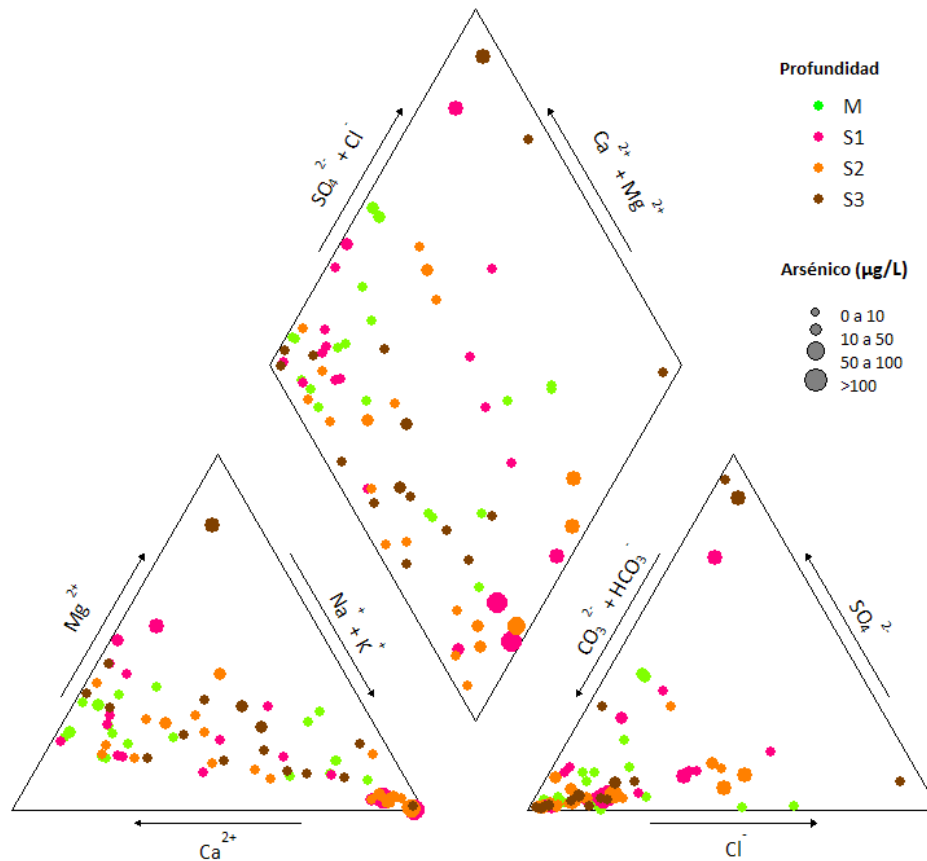


Fig. 4.1. Diagrama de Piper según nivel de arsénico y profundidad de sondeos.

Del diagrama de Piper se deduce que las aguas son principalmente bicarbonatadas-sódico-cálcicas, aunque un número importante de muestras también presenta concentraciones notables de sulfato. Por el contrario, el número de muestras con niveles elevados de cloruro es pequeño.

Las aguas con mayores niveles de As son principalmente bicarbonatadas-sódicas y provienen de sondeos de 50 a 150 metros de profundidad (S1 y S2). Claramente se puede observar que en las aguas más profundas, que tienden a ser en su mayoría del tipo HCO_3^- - Ca^{2+} , no se hallaron altos niveles de As. Sólo tres muestras resultaron ser de tipo sulfato-cálcico-magnésicas, y en ellas el contenido de As es variable.

La representación en diagramas circulares de los aniones (HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y Cl^-) y cationes (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+}) mayoritarios de las aguas analizadas sobre el mapa topográfico (Fig. 4.2 y Fig.4.3), permite conocer los iones que predominan en cada punto

de muestreo, las variaciones que se producen de unos puntos a otros y/o la existencia de alguna anomalía.

En cuanto a la riqueza aniónica, se puede observar que se trata en general de aguas bicarbonatadas, existiendo varios puntos aislados, en el norte y sur de la zona de estudio, con altos contenidos de sulfato y cloruro, respectivamente.

A su vez, respecto a la abundancia catiónica, la mayoría de los puntos de muestreo del sector centro-oeste del área de estudio presentan altos contenidos de sodio, excepto una muestra con elevados niveles de Mg, coincidiendo con alto contenido de sulfato, mientras que en la región este predominan aguas cálcicas.

Es importante destacar que, en el área donde prevalecen altas concentraciones de As, las aguas son fundamentalmente del tipo bicarbonatadas-sódicas.

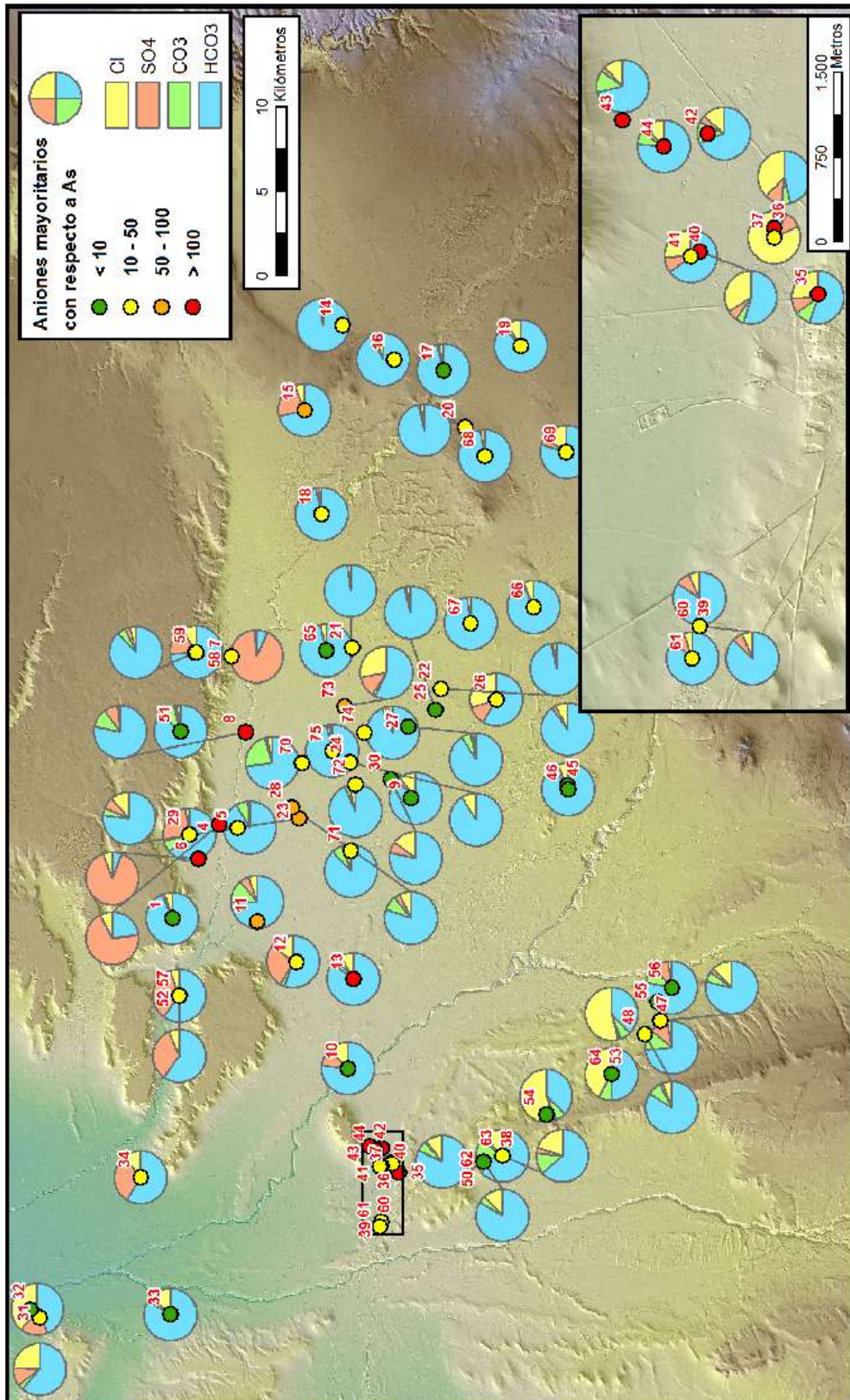


Fig. 4.2. Localización de las concentraciones de aniones mayoritarios (mg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.

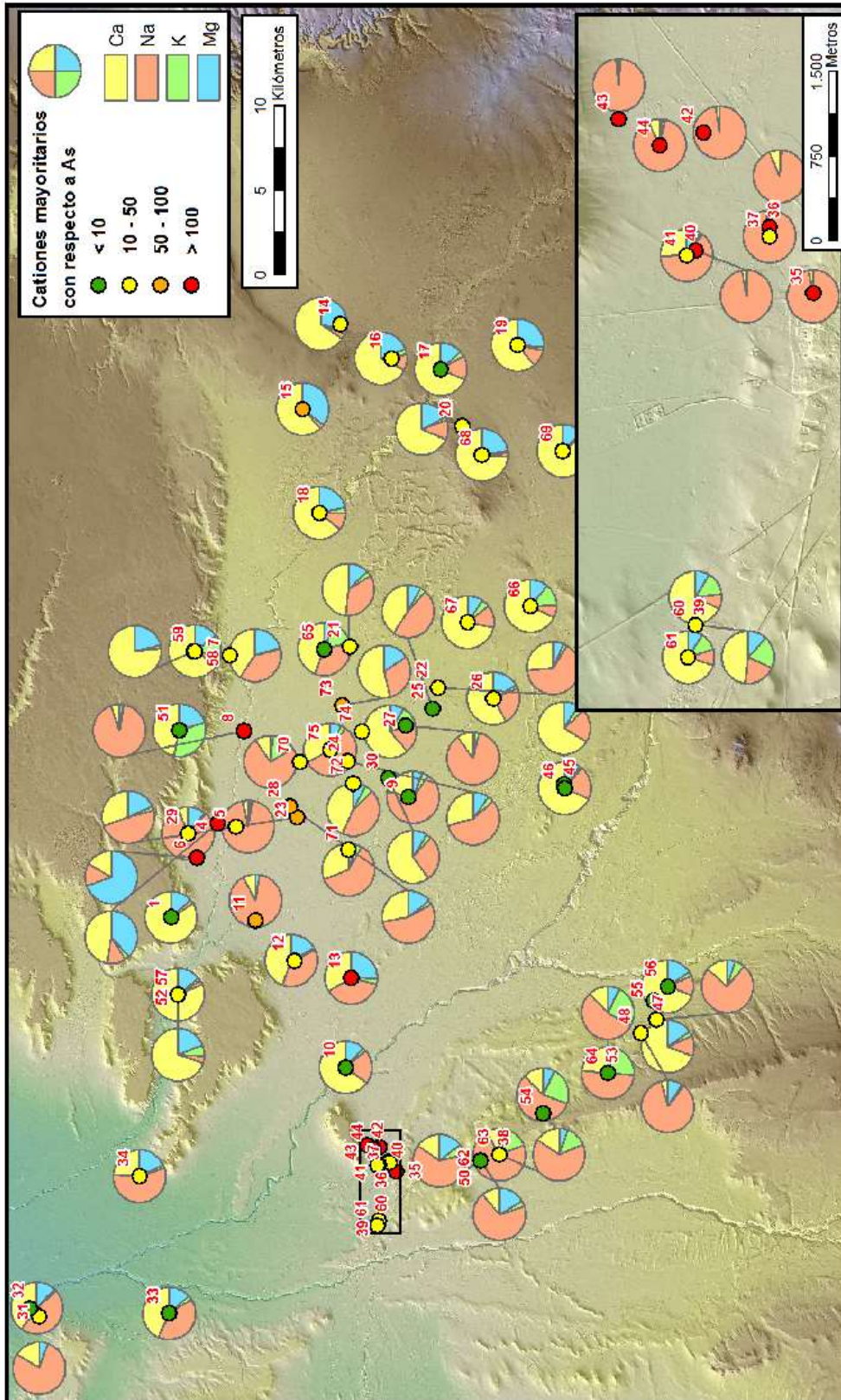


Fig. 4.3. Localización de las concentraciones de cationes mayoritarios (mg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.

La distribución espacial del anión nitrato, de origen generalmente antropogénico, se muestra en la Fig. 4.4. La variabilidad observada para este contaminante es elevada, y parece estar relacionada tanto con el uso predominantemente agrícola-ganadero del suelo, como con la profundidad del sondeo, ya que los pozos más superficiales están más expuestos a la contaminación.

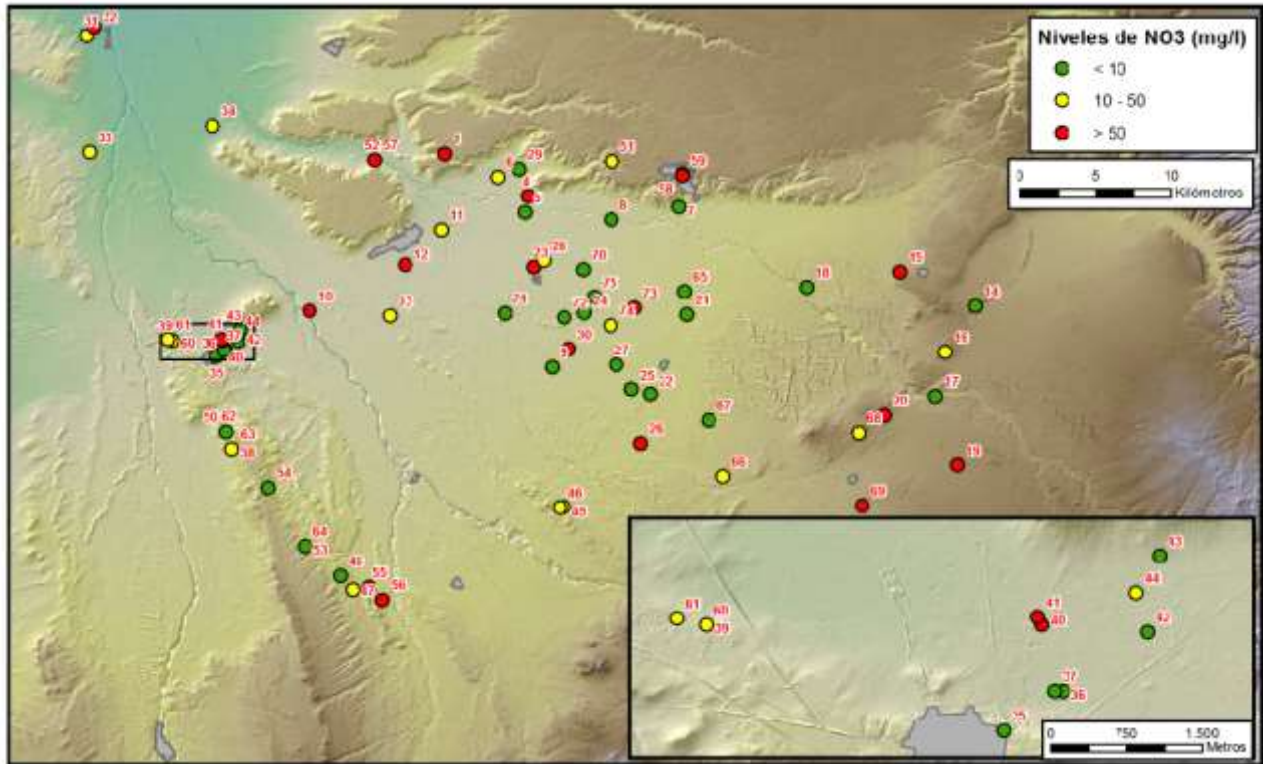


Fig. 4.4. Localización de los niveles de concentración de NO_3^- (mg/L) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.

Distribución espacial de arsénico y otros elementos traza geogénicos.

Se han representado las concentraciones de As y otros elementos traza geogénicos presentes en las muestras de agua analizadas como U, V y W, sobre el mapa topográfico del área de estudio (Fig. 4.5 a 4.8.) para poder conocer la distribución espacial de los niveles de concentración de los elementos e identificar las zonas más afectadas.

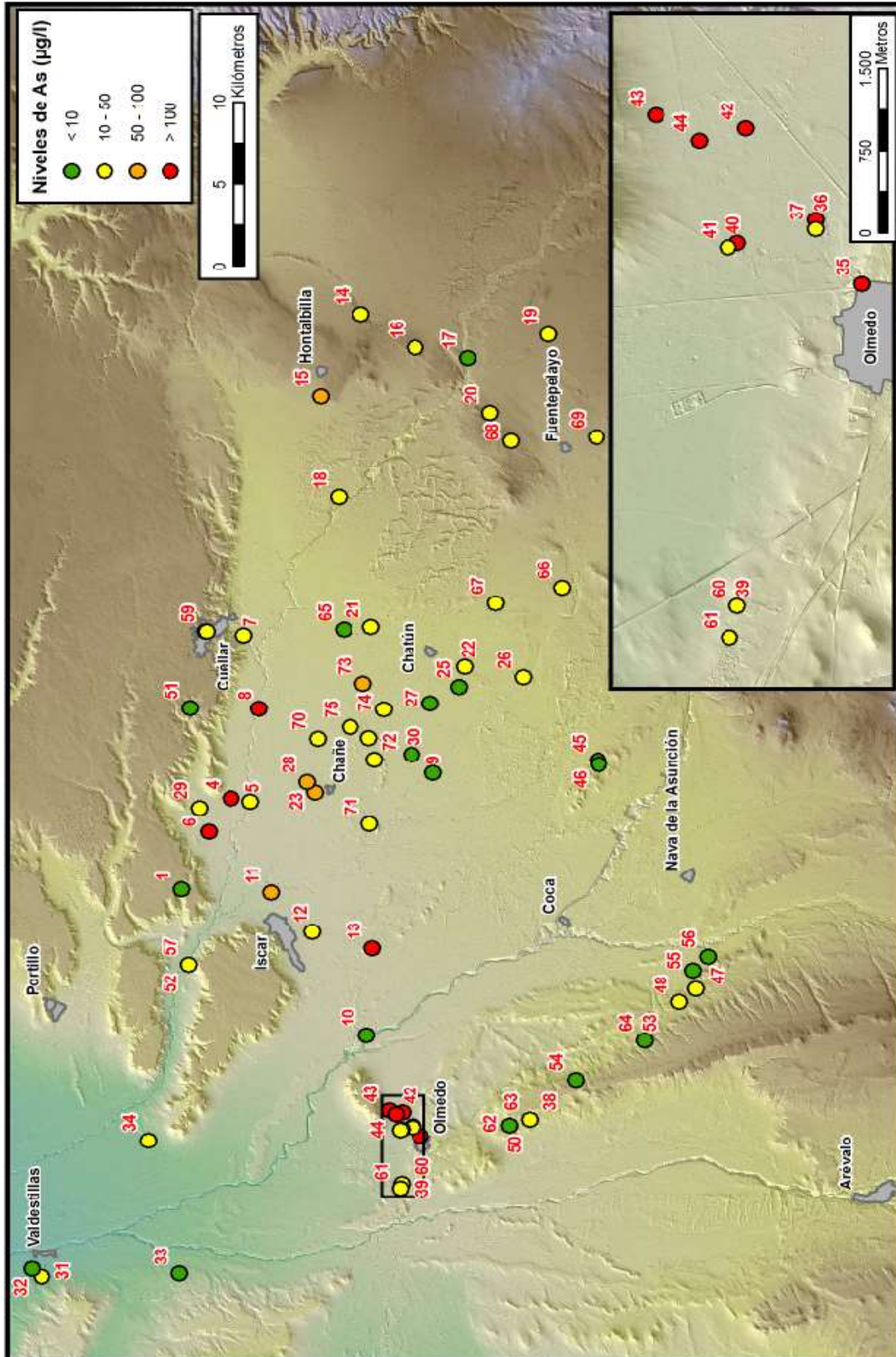


Fig. 4.5. Localización de los niveles de concentración de As ($\mu\text{g/L}$) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.

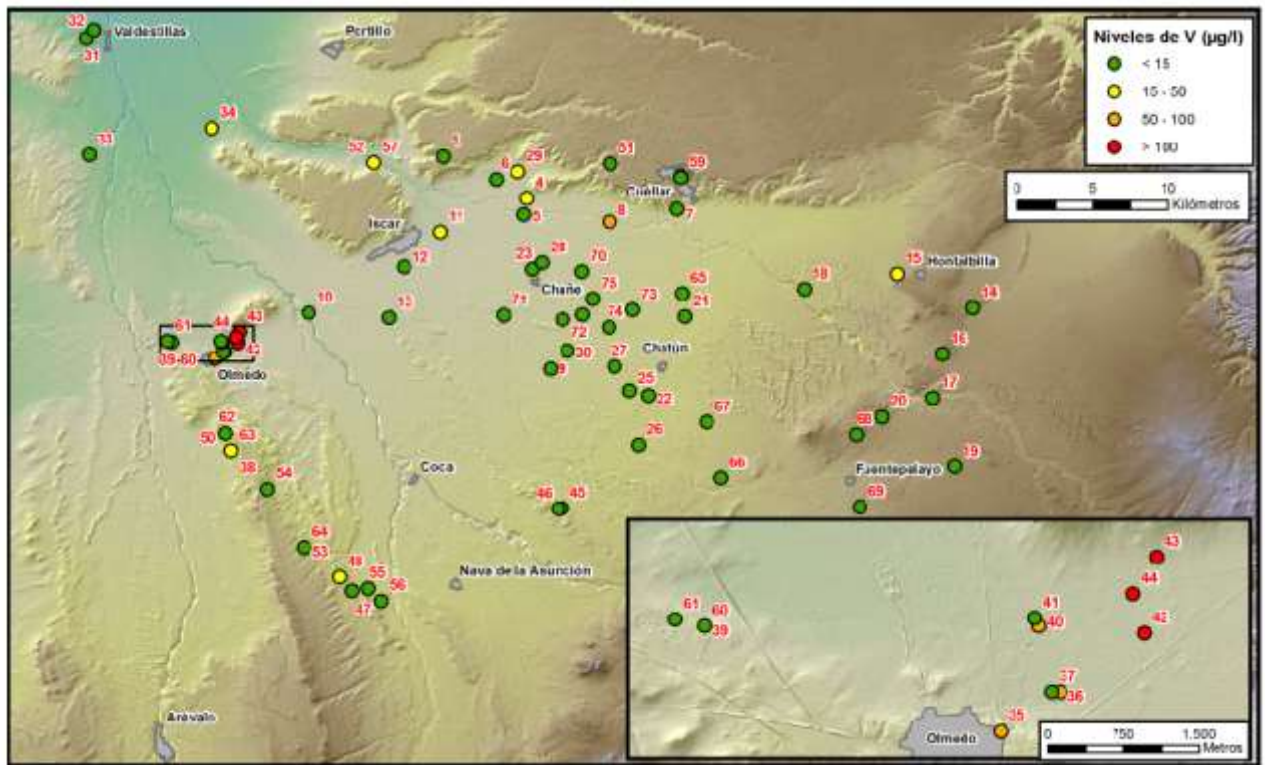


Fig. 4.6. Localización de los niveles de concentración de V ($\mu\text{g/L}$) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.

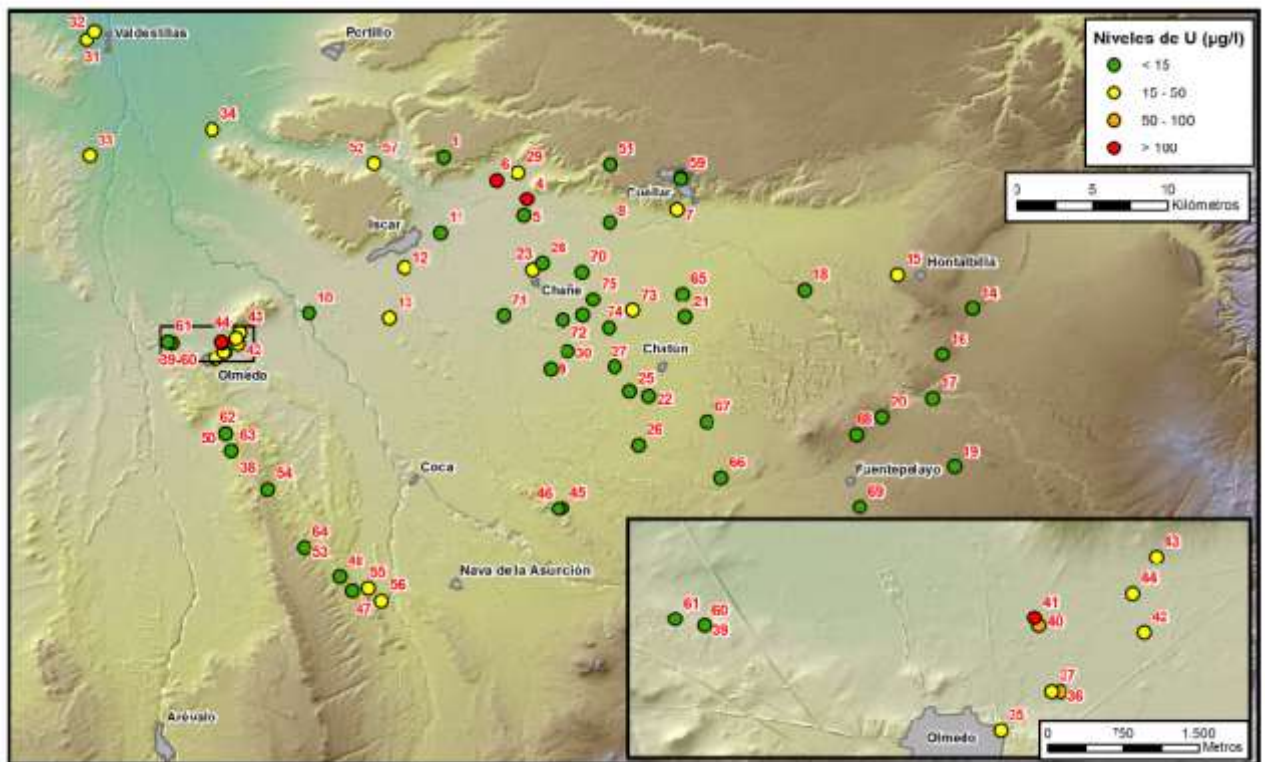


Fig. 4.7. Localización de los niveles de concentración de U ($\mu\text{g/L}$) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.

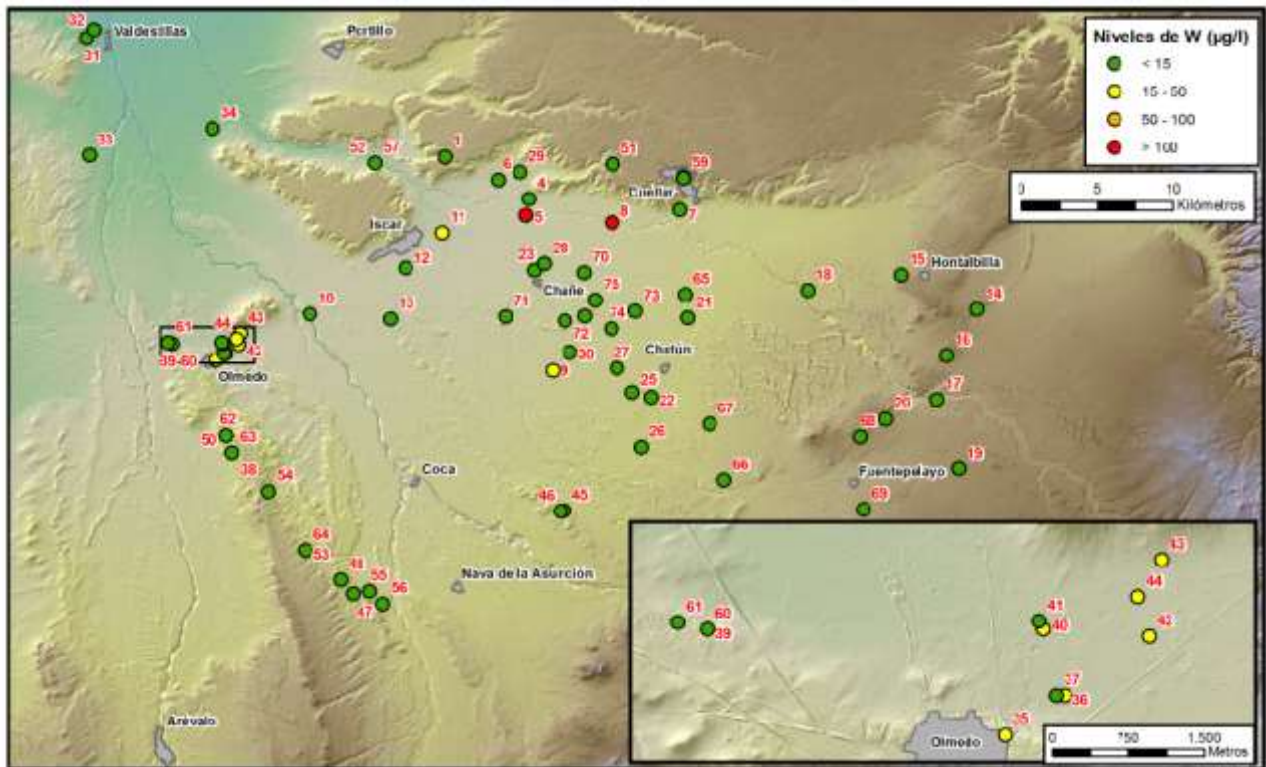


Fig. 4.8. Localización de los niveles de concentración de W ($\mu\text{g/L}$) de los puntos de muestreo sobre el mapa topográfico.

Las Figuras 4.5 a 4.8 reflejan la gran variabilidad espacial de los niveles de As, V, U y W en las muestras de aguas subterráneas de la zona de estudio, manifestándose la dificultad para predecir la concentración de un elemento en un pozo concreto a partir de los resultados de los pozos circundantes. En la Fig. 4.5 se observa que los mayores niveles de arsénico (superiores a $100 \mu\text{g/L}$) se localizan en el noroeste del área de estudio, afectando a las aguas subterráneas pertenecientes a los municipios de Olmedo, Mata de Cuéllar, Valledado e Íscar, coexistiendo en esas mismas áreas puntos con menores niveles de arsénico, aunque superiores al nivel máximo ($10 \mu\text{g/L}$) establecido por la OMS.

Por su parte, del análisis de la distribución espacial de los niveles de concentración de V, U y W se desprende que la mayoría de los puntos muestreados se encuentran por debajo de $15 \mu\text{g/L}$, localizándose altos niveles de estos elementos en las mismas áreas que presentan elevadas concentraciones de As.

La distribución espacial del arsénico y nitrato sugieren que las anomalías de As en el agua subterránea del área de estudio no se correlacionan con una polución asociada con actividades agrícolas (Bundschuh et al., 2008).

Calidad de agua para el riego

Frente a la creciente demanda de agua subterránea para riego en la zona del margen sur de la Cuenca del río Duero, se considera necesario analizar la calidad del agua para tal uso. (Gómez, 2009). Para ello se han calculado, a partir de los resultados analíticos, varios índices de calidad del agua para el riego.

SAR y salinidad:

Uno de los iones que más favorece la degradación del suelo es el sodio, que sustituye al calcio en los suelos de zonas áridas, en circunstancias especiales y cuando se va produciendo la desecación superficial de los mismos, dando lugar a una dispersión de los agregados y a una pérdida de la estructura, por lo que el suelo adquiere un aspecto pulverulento y amorfo, perdiendo rápidamente su permeabilidad. Una acción contraria a la señalada para el sodio es la que desempeñan el calcio y el magnesio.

La *relación de adsorción de sodio* (SAR) se utiliza comúnmente como un índice para evaluar el peligro de sodificación asociado con el suministro de agua para el riego, reflejando la posible influencia de este ión sobre las propiedades del suelo.

Este parámetro se calcula mediante la siguiente expresión, basada en una fórmula empírica, que relaciona los contenidos de sodio, calcio y magnesio (meq/L) y que expresa el porcentaje de sodio intercambiable en el suelo en situación de equilibrio:

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{(Ca + Mg)/2}}$$

Sin embargo, cuando se emplean aguas de riego que tienen concentraciones apreciables de calcio y/o bicarbonato, como sucede en las muestras analizadas en este trabajo, una fracción variable de este constituyente precipitará en el suelo como $CaCO_3$.

Por ello, para estos casos muchos autores recomiendan utilizar la fórmula de SAR ajustada (SAR_{aj}). De los diversos ajustes propuestos en la literatura, la fórmula derivada por Suárez (2009) se reconoce generalmente como la técnica más adecuada para la determinación de este índice; esta fórmula es utilizada actualmente por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación y el Servicio de Conservación de Recursos Naturales, USDA.

En este trabajo se determinó el SAR ajustado de la siguiente manera:

$$SAR_{aj} = \frac{Na}{\sqrt{(Ca_{eq} + Mg)/2}}$$

Donde Ca_{eq} representa la concentración de Ca^{2+} esperada, después de equilibrar con la fase sólida de $CaCO_3$ presente en el suelo, y que a su vez depende de la presión parcial de CO_2 en el suelo cerca de la superficie y del nivel de bicarbonato presente.

Las mediciones de la conductividad eléctrica y/o sólidos disueltos totales también representan comúnmente índices útiles para evaluar el riesgo de salinización del suelo causado por el empleo de aguas de riego altamente salinas. El aumento de los niveles de EC tiende a mitigar los efectos negativos del sodio pero pueden inducir simultáneamente estrés a los cultivos. Por tanto, el potencial de la infiltración de agua y/o problemas de dispersión del suelo sólo puede abordarse adecuadamente cuando la salinidad y los índices de SAR se consideran en conjunto.

De esta manera, en función del riesgo de salinización (EC) y sodificación (SAR ajustado), se establecen categorías o clases de aguas enunciadas según las letras C y S, afectadas por un subíndice numérico, calificándose el agua con la siguiente notación: C_iS_j en la que i y j toman valores comprendidos entre 1 y 4, tanto para la conductividad eléctrica como para el SAR (normas Riverside). Como norma general, a medida que los subíndices toman valores más altos, la calidad del agua es peor. La interpretación de esta clasificación se encuentra reunida en la Tabla A.1 ubicada en el Anexo.

Los valores de $SAR_{ajustado}$ y EC obtenidos para las 74 muestras de agua analizadas se muestran en la Fig. 4.9, distinguiéndose las muestras según las diferentes profundidades de sondeos.

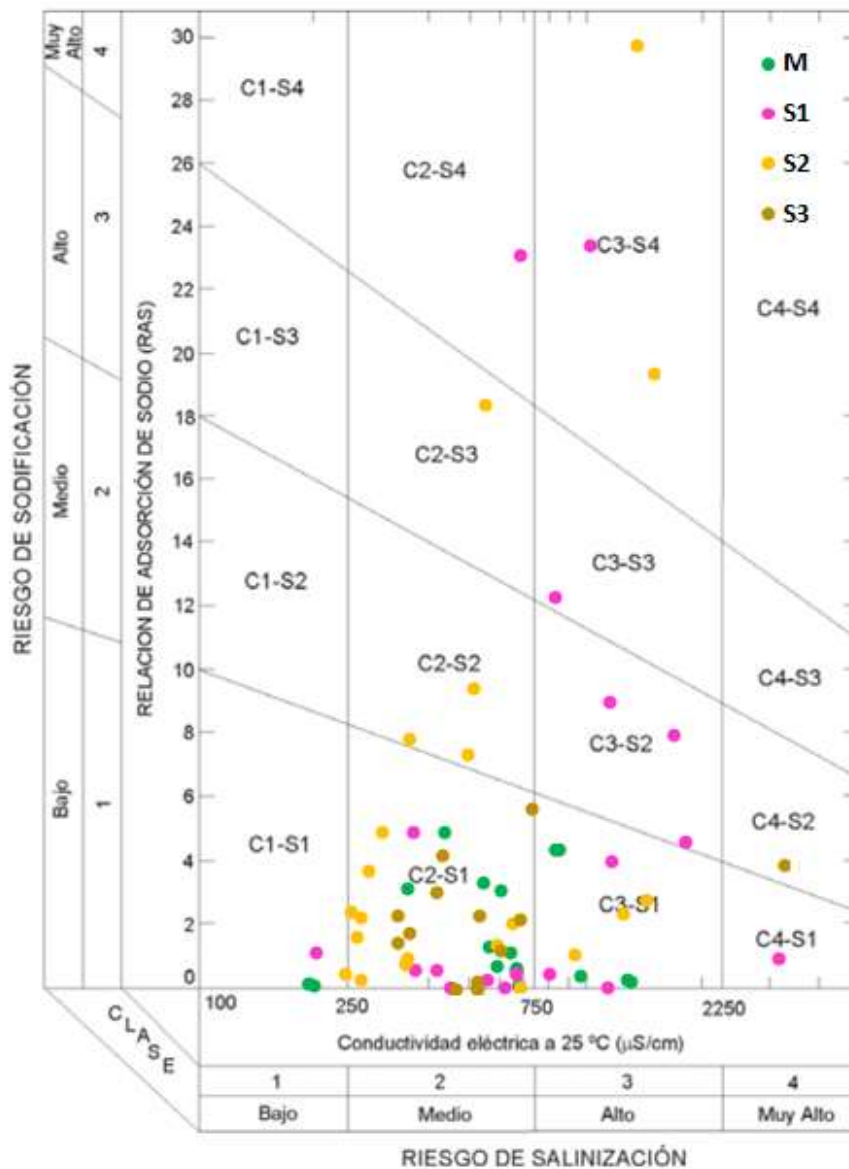


Fig. 4.9. Diagrama para la clasificación de aguas de riego según la salinidad y Relación de Adsorción de Sodio (SAR) Normas Riverside (U.S. Soil Salinity Laboratory).

Teniendo en cuenta la clasificación de acuerdo a la Tabla A.1, se puede observar que hay muestras, provenientes de sondeos, que presentan altos niveles de salinidad y sodificación, por lo que no se consideran aptas para el riego, debiendo ser utilizadas con ciertas precauciones y asegurando un buen drenaje del terreno, mientras que la mayoría de las muestras de agua corresponden al tipo C2-S1 indicando que se tratan de aguas de salinidad media y bajo contenido en sodio aptas para el riego, siendo necesario, en ciertas ocasiones, utilizar volúmenes en exceso o cultivos tolerantes a la salinidad, pudiéndose presentar problemas en cultivos muy sensibles al sodio.

No se ha detectado una correlación de niveles de SAR con el nivel de profundidad de las muestras, aunque los manantiales se mantuvieron dentro del rango de aguas con bajo contenido en sodio, como ya se había observado en el diagrama de Piper.

Dureza

Otro índice que se realiza en los estudios de calidad de aguas es el de grado de dureza, que se refiere a su contenido en calcio y magnesio.

El cálculo de la dureza del agua, expresado en grados franceses (°F) (1 °F equivale a 10,0 mg CaCO₃/L de agua), se realizó a partir de las concentraciones de Ca y Mg, en mg/L, aplicando la siguiente ecuación:

$$Dureza = \frac{(Ca^{2+} \times 2,5 + Mg^{2+} \times 4,2)}{10}$$

La clasificación de las aguas, atendiendo a su dureza, aparece reflejada en la siguiente tabla:

Dureza del agua	°F	% muestras	
Muy blanda	0-7	24,3	
Blanda	7-14	18,9	67,6
Semidura	14-21	8,1	
Bastante dura	21-32	16,2	
Dura	32-54	16,2	32,4
Muy dura	> 54	16,2	

Tabla. 4.1. Índices de dureza del agua, junto al porcentaje de muestras analizadas en cada categoría.

Según los resultados obtenidos, el 32,4% de las muestras de aguas analizadas resultó ser agua dura, no aconsejable para el riego, procediendo la mayoría de estas muestras de manantiales y sondeos de 50 a 100 metros de profundidad (S1).

El diagrama de Piper y los mapas topográficos nos han permitido identificar cuatro muestras atípicas procedentes de los sondeos 4, 6, 7 y 37, caracterizadas por presentar alto contenido de sulfato y cloruro. Estos valores discrepantes introducen una enorme

dispersión en los resultados, por lo que se eliminaron para estudios estadísticos posteriores, quedando de esta manera un total de 70 muestras.

Estadística descriptiva de los resultados

Se ha abordado un análisis estadístico básico obteniéndose, para cada uno de los parámetros físico-químicos medidos, algunos estadísticos que proporcionan información sobre la tendencia central y la dispersión de la distribución de valores. Para estimar la tendencia central se calcularon la media y la mediana, mientras que como parámetros de dispersión se determinaron la desviación estándar y los valores máximo y mínimo. La forma de la distribución se evaluó a partir de los coeficientes de curtosis y asimetría. La prueba de normalidad de Kolmogorov-Smirnov permite establecer si las variables analizadas siguen o no una distribución normal. Todos estos estadísticos se resumen en la Tabla 4.2.

A su vez, para una mejor visualización de la dispersión y forma de la distribución de los parámetros analizados, se han representado los resultados analíticos en los gráficos de cajas y bigotes (*Box-Plot*) que se muestran en las Figuras A.1 del Anexo I. En dichas figuras, las muestras de agua se han agrupado por manantiales (M) y sondeos (S), para ver si se observan diferencias apreciables en su composición

La totalidad de las muestras presentaron valores de aluminio, bromuro, fosfato y nitrito por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada para su determinación.

De la observación de la tabla de estadísticos por variable (Tabla 4.2) y de los gráficos *Box-Plot* (Fig. A1), pueden extraerse algunas conclusiones preliminares:

La mayoría de las variables presentan una gran dispersión que se evidencia por altos valores de desviación estándar y la gran diferencia entre los valores mínimo y máximo.

A su vez, casi la totalidad de las variables determinadas presentan una distribución asimétrica, con largas colas hacia la derecha, destacándose por su asimetría Mn y Fe.

Parámetro	Media	Mediana	Desy. Estándar	Curtosis	Coef. asimetría	Mín.	Máx.	Valor-p	Valor de ref*	Unidad
EC	642	550	368,78	1,04	1,23	187	1780	0,01	2500	μS/cm
pH	7,80	7,60	0,81	-0,92	0,41	6,30	9,40	0,15	6,5 a 9,5	Unidades de pH
T	14,8	14,9	3,09	4,56	-1,29	1,8	23	0,12		°C
Eh	383	390	67,31	3,32	-0,61	125	591	0,44		mV
Li	54,26	30,3	59,54	8,14	2,67	3,19	299,8	0,01		
B	44,19	19,18	57,49	4,36	2,23	2,78	254,5	0,00	500	
V	17,3	6,2	30,47	9,38	3,05	0,22	148,2	0,00	15**	
Mn	18,72	0,59	93,54	50,83	6,92	0,05	730,1	0,00	50	
Fe	16,92	5,45	46,94	42,07	6,06	0,02	358,9	0,00	200	
Cu	1,15	0,83	1,2	10,5	2,83	0,02	7,2	0,00	2000	μg/L
Zn	33,95	5,12	85,26	20,07	4,2	0,1	537,5	0,00		
As	43,87	14,23	74,83	8,42	2,92	1,04	353,9	0,00	10	
Ba	93,12	63,94	89,38	4,81	1,75	2,7	501,8	0,03		
W	9,57	3,03	22,49	26,65	4,84	0,02	151,8	0,00		
U	13,86	4,75	20,25	16,44	3,39	0,24	132,6	0,00	15	
Ca	72,5	47,1	83,8	9,78	2,6	2,3	504,6	0,01		
K	8,4	3,4	13,02	5,43	2,49	0,02	54,92	0,00		
Mg	20,5	15,0	21,35	2,82	1,69	0,11	91,43	0,04		
Na	70,3	37,8	83,08	3,67	1,95	1,52	370,1	0,00	200	
Sr	1,33	0,80	1,74	13,79	3,29	0,03	10,9	0,00		
F	0,52	0,29	0,65	7,89	2,86	0,05	3,1	0,00	1,5	mg/L
Cl	46,5	22,7	65,38	4,17	2,24	1,8	283,3	0,00	250	
NO ₃ ⁻	39,7	22,2	51,88	4,35	1,99	0,01	235,5	0,00	50	
SO ₄ ²⁻	29,1	7,7	48,99	7,36	2,65	0,24	236,6	0,00	250	
CO ₃ ²⁻	12,1	4,2	15,12	0,62	1,16	0	58,5	0,00		
HCO ₃ ⁻	257,3	252,6	99,18	0,71	0,74	65,7	571	0,25		
Alc total	216,7	211,9	81,27	0,55	0,66	57,3	469	0,63		mg CaCO ₃ /L

Tabla 4.2. Parámetros estadísticos de las variables físico-químicas determinadas, junto al límite máximo establecido para aguas potables.

*Valor de referencia: límite máximo recomendado/establecido por la OMS (2006).

** OEHHA, 2000.

Un valor p del test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov mayor a 0,05, para un nivel de confianza del 95%, indica que las variables siguen una distribución normal. Atendiendo a este estadístico, en la Tabla 4.3 se puede observar que la mayoría de las variables analizadas tienen una distribución no normal. Únicamente las variables pH, Eh, HCO₃⁻, alcalinidad y T siguen una distribución normal.

El pH de las muestras analizadas presentó valores comprendidos entre 6,30 y 9,40 con un valor medio de 7,80, oscilando alrededor del valor cercano a la neutralidad, lo cual coincide con la información disponible en trabajos realizados en otras áreas de la cuenca del río Duero (Giménez y Smedley, 2014). En cuanto al potencial redox, todas las aguas subterráneas muestreadas resultaron tener carácter predominantemente oxidantes, con valores Eh entre 124,59 y 591 mV.

Como ya se vio en el diagrama de Piper y en los mapas de distribución de parámetros hidroquímicos, el bicarbonato es el anión dominante (contenido máximo 571,8 mg/L, con una mediana de 256 mg/L) y el calcio y sodio son los cationes que más abundan (mediana 47,1 y 37,8 mg/L, respectivamente), dominando en la composición química de las aguas subterráneas analizadas en el margen sur de la cuenca del Duero.

El orden de abundancia para los cationes mayoritarios es $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Sr}^{2+}$, y para los aniones mayoritarios $\text{HCO}_3^- > (\text{Cl}^- \cong \text{NO}_3^-) > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^-$.

Los contenidos de elementos traza en las muestras de aguas subterráneas en la zona de estudio presentaron un amplio intervalo de variación, destacándose el arsénico, cuya mediana es superior al valor límite establecido por la OMS para aguas de bebida (10 $\mu\text{g/L}$) y cuyo contenido máximo supera 35 veces ese límite.

En todas las muestras de aguas subterráneas analizadas se pudo cuantificar arsénico en un rango de 1,04 a 353,96 $\mu\text{g/L}$, de las cuales un 69,3 % de las mismas presentaron niveles de As superiores al límite establecido por la OMS y la directiva europea de aguas destinadas al consumo humano.

El cobre es el elemento que se ha encontrado en menores concentraciones, seguido por el W y el Fe. La baja concentración de Fe hallada en la mayoría de los puntos muestreados puede explicarse porque, en las condiciones de pH-Eh de los pozos, el hierro estaría precipitado en forma de óxidos y oxihidróxidos de Fe(III), siendo muy baja la solubilidad de estos compuestos.

La mediana de los contenidos de boro, flúor y vanadio se mantuvieron por debajo del límite establecido; sin embargo, en muchas muestras las concentraciones halladas superan ampliamente los límites.

De los gráficos *Blox-Plot* mostrados en el Anexo, se puede extraer que las muestras provenientes de sondeos presentan más cantidad de valores anómalos que los manantiales.

La conductividad, pH y Eh presentan valores de mediana similares en ambos tipos de muestras, alcanzándose en los sondeos menores valores de pH.

Las medianas de los elementos traza prácticamente no se diferencian según el tipo de muestra, siendo ligeramente superior el boro y bario en los manantiales, presentando estos elementos una mayor dispersión de valores que los sondeos.

Las concentraciones de Mn, Zn y Cu, siendo bajas en ambos tipos de muestras, presentan en los sondeos algunos valores anormalmente elevados, probablemente asociados a episodios de contaminación puntual de origen antropogénico.

El arsénico, junto con el uranio y el wolframio detectado en los sondeos, presentaron una mayor dispersión de valores, reflejando una distribución sesgada por la derecha. Los manantiales presentaron menores niveles de As que los sondeos.

La concentración de bicarbonato, que está en torno a los 260 mg/L en ambos tipos de muestra, presentó mayor dispersión de valores en los manantiales. Las medianas de los iones mayoritarios cloruro, magnesio, calcio y potasio son ligeramente superiores en los manantiales. A su vez, el sulfato presenta valores anómalos (tanto en S como en M) siendo superiores en los manantiales, como ya se había observado en el diagrama de Piper.

Se encontraron elevados contenidos de nitrato tanto en aguas profundas como en los manantiales. Los más altos contenidos están probablemente relacionados con polución agrícola. El carácter oxidante de las aguas de la cuenca hace que los contenidos de nitrito sean muy bajos o nulos.

Centrándonos de nuevo en el contenido de arsénico, se ha representado la distribución de los niveles de este metaloide de acuerdo a la profundidad alcanzada en las muestras (M, S1, S2, S3) mediante un histograma (Fig. 4.10), pudiéndose observar que, del 67,3 % de los puntos de agua que superan el límite de 10 $\mu\text{g/L}$, 48,6% contienen entre 10-50 $\mu\text{g/L}$, un 8,1% se encuentra entre 50-100 $\mu\text{g/L}$, y el 13,5% restante superan los 100 $\mu\text{g/L}$.

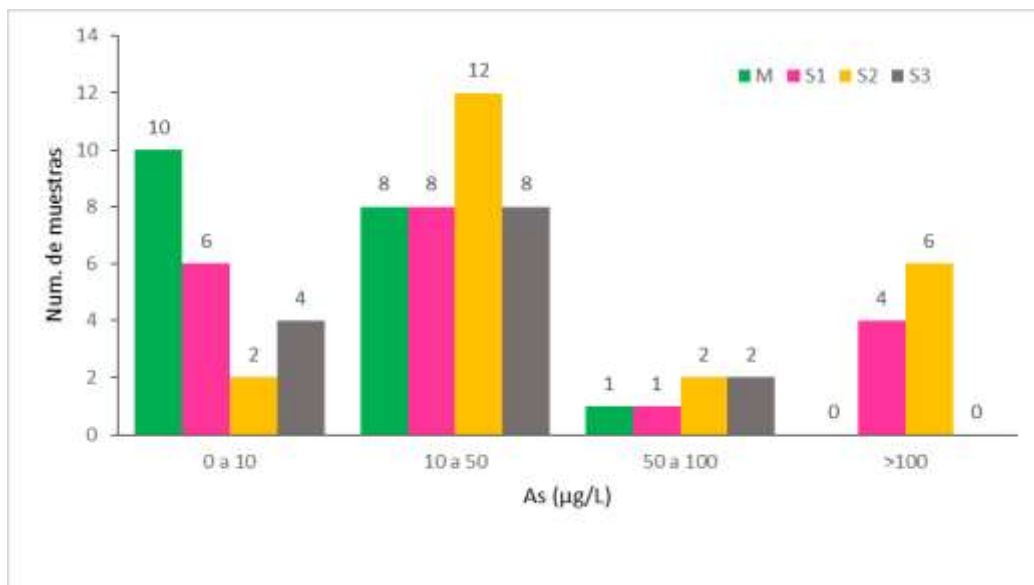


Fig. 4.10. Histograma de niveles de arsénico según la profundidad de las muestras.

Se puede ver claramente que los niveles de As hallados en los manantiales son menores que los cuantificados en los sondeos, encontrándose un contenido máximo de 55 $\mu\text{g/L}$ en un solo manantial, mientras que en los sondeos de 50 a 150 metros se cuantificó hasta un máximo de 353,9 $\mu\text{g/L}$, presentándose en un 78% de sondeos niveles superiores al límite máximo recomendado (10 $\mu\text{g/L}$).

Correlación entre los parámetros estudiados

El estudio de las correlaciones existentes entre los valores experimentales de los parámetros analizados puede revelar datos adicionales acerca de los orígenes y comportamiento de los parámetros estudiados en la zona.

Dado que la mayoría de los parámetros analizados no siguen una distribución normal se han calculado los coeficientes de correlación bivariada de Spearman, adecuados para distribuciones no simétricas, siendo el valor crítico $r_s=0,235$ para $n=70$ y $\alpha=0,05$.

Debido a la gran cantidad de variables, se han representado en un mosaico de colores (Fig. 4.11) para facilitar la visualización de las correlaciones significativas. Las correlaciones son tanto más negativas cuanto más fuerte es el color azul, mientras que las correlaciones significativas positivas se representan con tonos que se intensifican hacia el rojo.

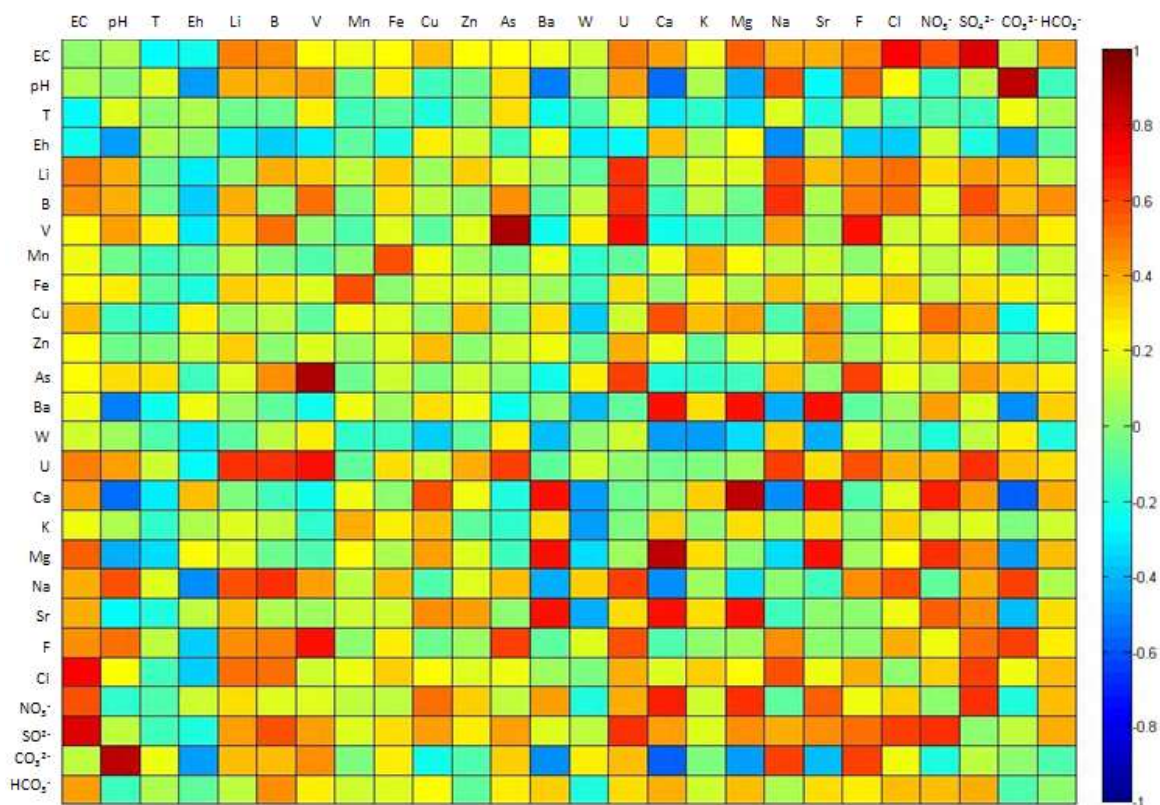


Fig. 4.11. Correlaciones bivariadas entre los parámetros analizados. Valor crítico $r=0,235$ para $n=70$ y $\alpha=0,05$.

Se observan correlaciones positivas entre los siguientes grupos de parámetros: conductividad, magnesio, sodio (cationes mayoritarios), cloruro, nitrato, sulfato y, en menor medida, bicarbonato (aniones mayoritarios). Por otro lado, las variables pH, sodio, carbonato y flúor están fuertemente correlacionadas entre sí.

La ausencia de correlación fuerte entre los contenidos de As y de Fe y Mn parece indicar que el arsénico disuelto no procede de la disolución de los óxidos y sulfuros de Fe y Mn, sino que podría deberse a procesos de adsorción/desorción en la superficie de otros minerales de los sedimentos. En este ambiente oxidante, alcalino y con baja concentración de hierro, los aniones bicarbonato y/o hidróxido podrían ser la causa principal de la movilización de As desde los sedimentos al agua subterránea (Carretero et al., 2004)

Se ha hallado una correlación altamente significativa entre arsénico, vanadio y flúor y de menor significación de esos elementos con uranio y boro, coincidiendo este resultado con otros estudios realizados en regiones con características similares (Smedley y Kinniburgh, 2002; Blarasin et al., 2000; Carretero, 2016).

A su vez, dichas correlaciones se pueden visualizar gráficamente en la Figura 4.12a y Fig.4.12b, donde se distinguen las muestras según su profundidad, sean de manantiales o sondeos, siendo éstos últimos clasificados según los metros de profundidad designándose como: S1 (50 a 99 m); S2 (100 y 150 m) y S3 (151 a 380 m).

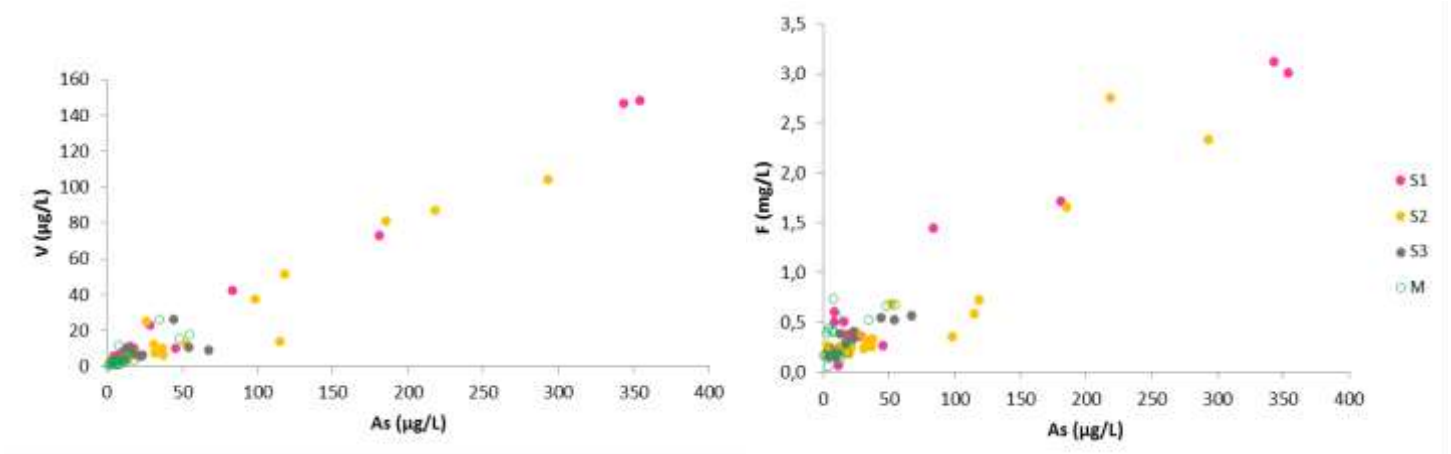


Fig. 4.12. Correlaciones entre V y As (a) y entre F y As (b), distinguiendo las muestras según su profundidad.

Como se puede ver, altas concentraciones de As suelen ir acompañados por altos niveles de V y F, y a su vez, como se pudo analizar del histograma de la Fig. 4.10., los valores más altos de estos elementos traza se presentan en sondeos de 50 a 150 m. de profundidad (Giménez y Smedley, 2014).

Análisis multivariante:

El elevado número de variables hace que resulte difícil la interpretación de las relaciones entre variables en base únicamente a las correlaciones bivariadas. Para visualizar correlaciones multivariantes se pueden emplear herramientas estadísticas multivariantes

no supervisadas como el Análisis Clúster Jerarquizado y Análisis de Componentes Principales, que permiten además poner de manifiesto las similitudes y diferencias entre las muestras analizadas

A fin de disminuir información redundante de la matriz de datos, que aumenta la varianza residual, se decidió eliminar la variable alcalinidad, altamente correlacionada con el contenido de bicarbonato. Tampoco se tuvieron en cuenta las variables Eh, T, Cu y Zn, ya que no presentaron correlaciones muy significativas con los elementos traza de interés (As y elementos con comportamiento similar).

Análisis Clúster Jerarquizado

El análisis clúster o análisis de conglomerados agrupa las muestras basándose en sus similitudes composicionales y asocia los parámetros según sus correlaciones.

Los dendrogramas resultantes para los parámetros y las muestras se presentan en la Fig. 4.13. Las muestras se etiquetaron según sean manantiales (M) o sondeos (S). Para una mejor interpretación de los agrupamientos de muestras y variables obtenidos, los dendrogramas se han complementado con un mosaico de colores, en el cual los valores mínimos de concentración se representan en color azul e irán variando hacia el color rojo a medida que aumenta la concentración del parámetro.

Se pueden apreciar dos grupos de variables principales (CV1 y CV2) y cuatro agrupaciones de muestra (CM1a, CM1b, CM2 y CM3).

En el dendrograma de variables se pueden apreciar dos grupos hidroquímicos principales, dentro de los cuales es posible diferenciar dos agrupaciones de variables: El primer gran grupo de variables, situado a la izquierda de la figura, agrupa a V, As, F y B en el conglomerado CV1a y Na, Cl, Li, U, pH, CO_3^{2-} , Fe y W en el grupo CV1b, indicando un origen químico común para estos elementos, pudiéndose interpretar como grupo de elementos traza que aparecen relacionadas con pH y carbonato (aguas alcalinas).

El segundo gran conglomerado, CV2, contiene a su vez dos subgrupos de variables: Ca, Mg, Sr, EC, SO_4^{2-} , NO_3^- , y HCO_3^- en el subgrupo CV2a y Ba, K y Mn asociados en el CV2b; dado que CV2 agrupa a los metales alcalinos, alcalinotérreos, junto con el SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- , se podría interpretar como la conductividad/salinidad de las aguas.

El mosaico de colores ayuda a dilucidar claramente que el clúster CM2 reúne las muestras con los mayores niveles de arsénico y demás elementos traza, correlacionándose con los parámetros agrupados bajo CV1. Estas muestras, junto con las agrupadas en CM1b y CM2, presentan los mayores valores de pH y carbonato. A su vez, algunas muestras puntuales del grupo CM1b también presentaron altos niveles de As y los valores más altos de W y Fe. Estas muestras se corresponden con aguas alcalinas sódicas con los mayores contenidos de elementos traza geogénicos.

Por otro lado, el primer grupo de muestras (CM1) presenta bajos niveles de elementos traza y de iones mayoritarios, aunque en algunas de ellas destacan mayores concentraciones de bario, calcio, magnesio y bicarbonato. Los mayores niveles de iones mayoritarios, especialmente calcio, magnesio, estroncio, nitrato y sulfato, así como también de los elementos traza uranio y litio, se presentan en las muestras correspondientes al grupo CM3. , por lo que pueden interpretarse como aguas salinas sulfatadas-cálcico-magnésicas.

La distribución de bicarbonato es bastante homogénea, aunque superior a la media en las muestras de los grupos CV2 y CV3. Esto corrobora la hipótesis de que el As y elementos traza afines de carácter aniónico están asociados a la presencia de aguas subterráneas alcalinas bicarbonatadas-sódicas.

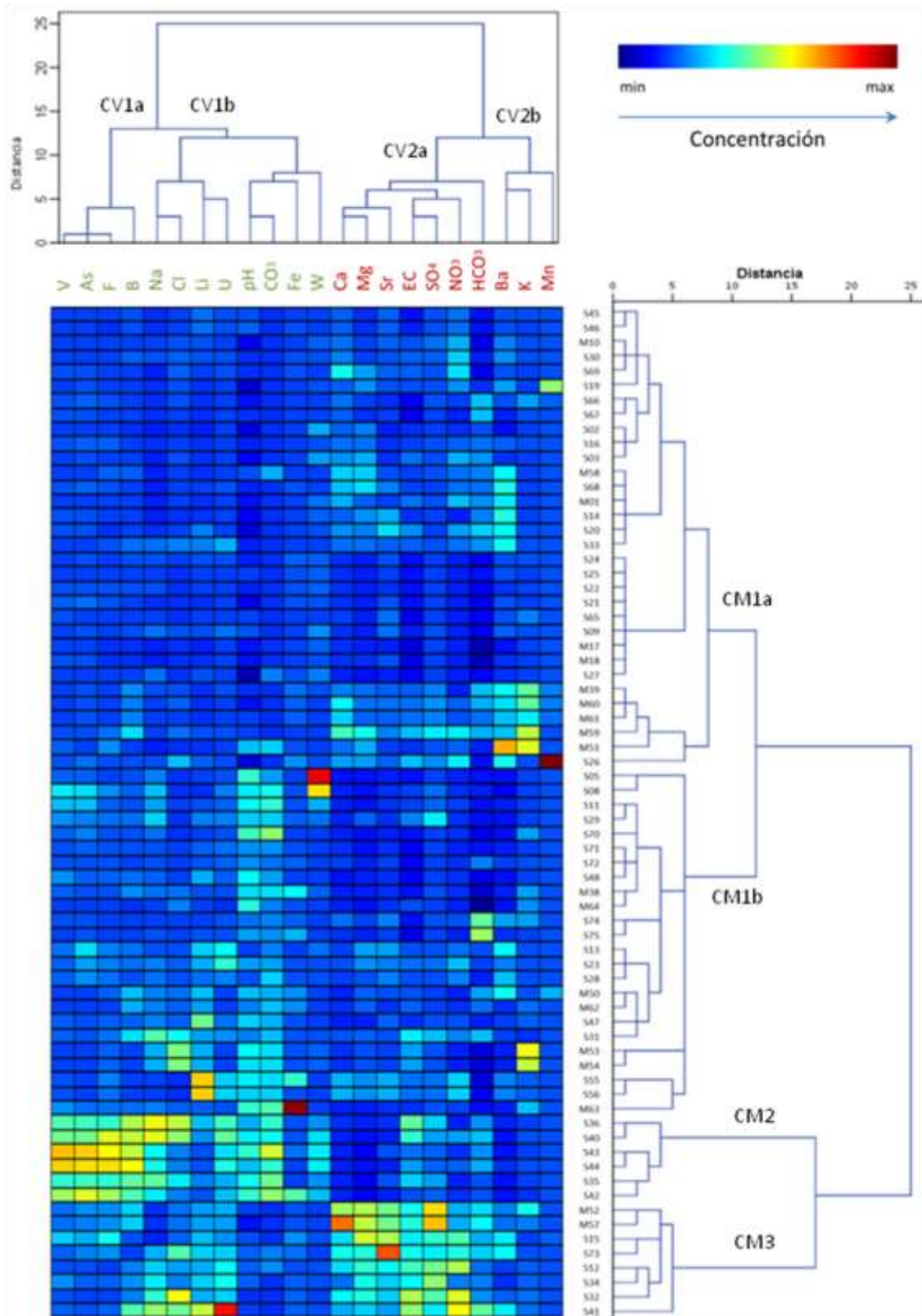


Fig. 4.13. Dendrograma de variables y muestras obtenidos por Análisis Clúster Jerarquizado, complementado con un mosaico de color que indica los niveles relativos de los parámetros en las muestras.

Análisis en componentes principales (ACP)

Teniendo en cuenta las hipótesis mencionadas con anterioridad (Cap. 3), se mantendrán solamente aquellos componentes cuyo valor propio es mayor a la unidad, es decir aquellos que explican más porcentaje de varianza que una variable original.

Como se demostró anteriormente, algunas variables están débilmente correlacionadas con el resto, por lo que se decidió no incluirlas en el ACP y poder así reducir aún más el número de variables latentes.

Al aplicar el ACP a la matriz de datos formada por las 22 variables elegidas y 70 muestras de agua se obtuvieron 22 nuevos componentes principales ortogonales, de los que se retuvieron los 6 primeros, con valor propio mayor que la unidad.

La Tabla 4.3 muestra la carga de los nuevos factores, junto con sus correspondientes autovalores, la varianza explicada por cada PC y la varianza acumulada. A su vez, se han marcado en negrita las correlaciones más significativas dentro de cada componente.

Los seis componentes principales (PC) explican el 78,68 % de la varianza contenida en el conjunto de datos, permitiendo reducir la dimensionalidad de los datos sin pérdida excesiva de información. Así, cada nuevo componente principal se puede interpretar como una combinación lineal de las variables originales, siendo las cargas los coeficientes con los que cada variable participa en el PC. En este caso, los dos primeros componentes explican conjuntamente más de la mitad (53,53%) de la información de las variables originales, explicando cada uno de ellos un porcentaje de varianza similar (28,58% y 24,95%, respectivamente).

Parámetro	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
EC	0,66	0,67	0,12	-0,1	0,13	-0,1
pH	0,51	-0,50	0,40	0,37	-0,16	-0,06
Li	0,34	0,34	0,61	-0,08	-0,26	0,23
B	0,89	-0,09	-0,22	0,01	0,15	-0,03
V	0,83	-0,35	-0,36	0,1	-0,03	0,11
Mn	-0,1	0,12	-0,1	-0,14	0,52	0,61
Fe	0,13	-0,17	0,34	0,47	-0,14	0,47
As	0,81	-0,34	-0,39	0,09	-0,02	0,13
Ba	-0,22	0,49	-0,15	0,25	0,37	0,28
W	0,27	-0,39	-0,21	-0,14	-0,21	-0,17
U	0,73	0,31	0,19	-0,32	-0,06	0,09
Ca	-0,01	0,84	-0,22	0,26	-0,13	-0,08
K	-0,08	0,17	0,24	0,63	0,50	-0,39
Mg	0,07	0,91	-0,13	0,21	-0,15	0,01
Na	0,87	-0,06	0,22	-0,28	0,18	-0,14
Sr	0,14	0,76	-0,05	0,18	-0,31	0,10
F	0,85	-0,23	-0,31	0,16	0,03	0,12
Cl	0,62	0,28	0,37	-0,18	0,41	-0,22
NO ₃ ⁻	0,26	0,78	0,15	-0,22	-0,04	0,21
SO ₄ ²⁻	0,4	0,73	-0,08	0,12	-0,21	-0,18
CO ₃ ²⁻	0,64	-0,55	0,20	0,32	-0,04	0,08
HCO ₃ ⁻	0,33	0,47	-0,34	0,06	0,07	-0,09
Autovalor	6,29	5,49	1,69	1,45	1,26	1,14
% var. explicada	28,58	24,95	7,68	6,57	5,73	5,17
% var. acumulada	28,58	53,53	61,2	67,78	73,51	78,68

Tabla 4.3 Cargas de los componentes principales retenidos.

Las Figuras 4.14 y 4.15 muestran la representación gráfica de las cargas de las variables y de las puntuaciones de los objetos (muestras) en el gráfico bidimensional definido por los dos primeros PCs. La Fig. 4.14 permite visualizar las agrupaciones importantes entre las variables, que concuerdan con los agrupamientos obtenidos en el análisis de conglomerados.

Así, se observa que el eje positivo del primer componente principal (PC1) agrupa a los elementos traza junto al Na, carbonato y pH, indicando de nuevo que los elementos traza de carácter aniónico aumentan en aguas alcalinas sódicas. El segundo componente principal, PC2, consigue la separación de las variables en dos grupos, con cargas de distinto signo. Mientras que los elementos traza aniónicos, Na, carbonato y pH tienen cargas negativas en PC2, los aniones y cationes mayoritarios, EC, Sr, Li y U tienen carga

positiva en PC2, pudiéndose interpretar éste último como componente de salinidad/conductividad de las aguas, confirmando lo obtenido en el análisis de clúster.

El PC3 queda explicado por el litio, mientras que los cationes potasio, hierro y manganeso se encuentran equilibradamente distribuidos en dos factores entre PC4 a PC6. La asociación Fe-Mn, encontrada en estudios similares realizados en la cuenca del Duero (Carretero, 2016) no se observa hasta el PC6 y explica únicamente un 5,17% de la varianza total del conjunto de datos experimentales.

En la Fig. 4.15. se han representado las puntuaciones (scores) de las muestras, en el sub-espacio definido por PC1 y PC2 facilitando la identificación de grupos de muestras con similar comportamiento. A su vez, las muestras se han etiquetado según el Clúster en el que se agruparon en el análisis clúster jerarquizado a fin de facilitar la comparación de los resultados de los dos métodos multivariantes de clasificación.

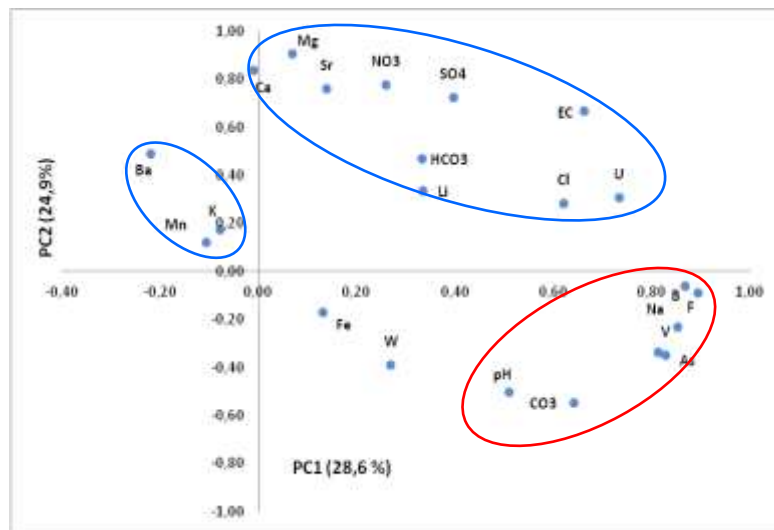


Fig.4.14. Representación de las cargas de los dos primeros PC.

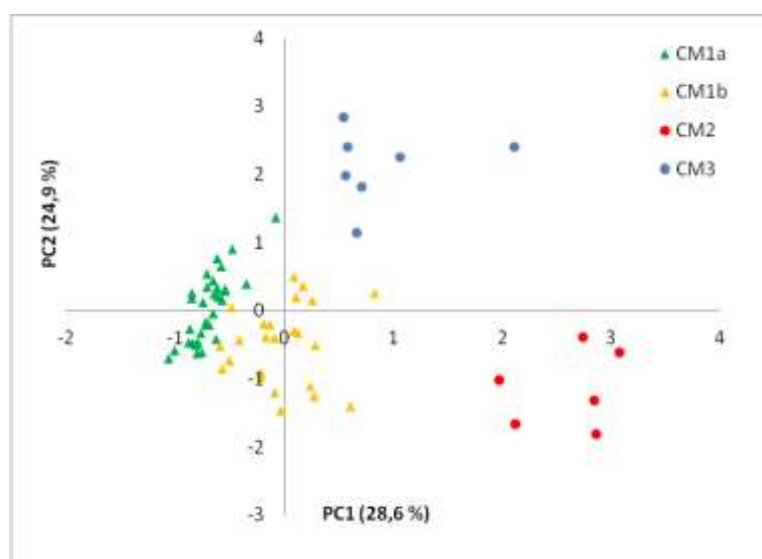


Fig. 4.15. Representación de las puntuaciones (scores) de las muestras en los dos primeros PCs.

Se puede ver que las muestras quedan agrupadas perfectamente de acuerdo a los resultados obtenidos del Análisis Clúster, reflejándose los dos grupos de muestras (CM2 y CM3) bien diferenciadas del resto. Destacan el grupo CM3, aguas más salinizadas, caracterizadas por presentar mayores contenidos de aniones y cationes mayoritarios, y el grupo CM2, que agrupa las muestras más alcalinas y con mayores concentraciones de As y otros elementos traza aniónicos de carácter geogénico.

En aguas subterráneas oxidantes, como las de este estudio, la mayor parte de los elementos traza formadores de oxoaniones como As, W, B o V tienden a movilizarse a través de equilibrios competitivos de adsorción/desorción con aniones mayoritarios o con hidróxido, mientras que los cationes y los iones formadores de oxocationes (U) se movilizarán por mecanismos diferentes. El uranio, presente habitualmente como carbonatos de uranilo, tiende a asociarse al anión bicarbonato. En este estudio esa correlación no es tan evidente, pero el U no se comporta como los elementos traza cargados negativamente.

Especiación de elementos traza

La representación gráfica de los valores experimentales de potencial redox y pH en un diagrama de Pourbaix permite predecir cuáles son las especies de arsénico, vanadio y uranio predominantes en las aguas subterráneas muestreadas (Fig. 4.16, Fig. 4.17a y Fig.4.17b).

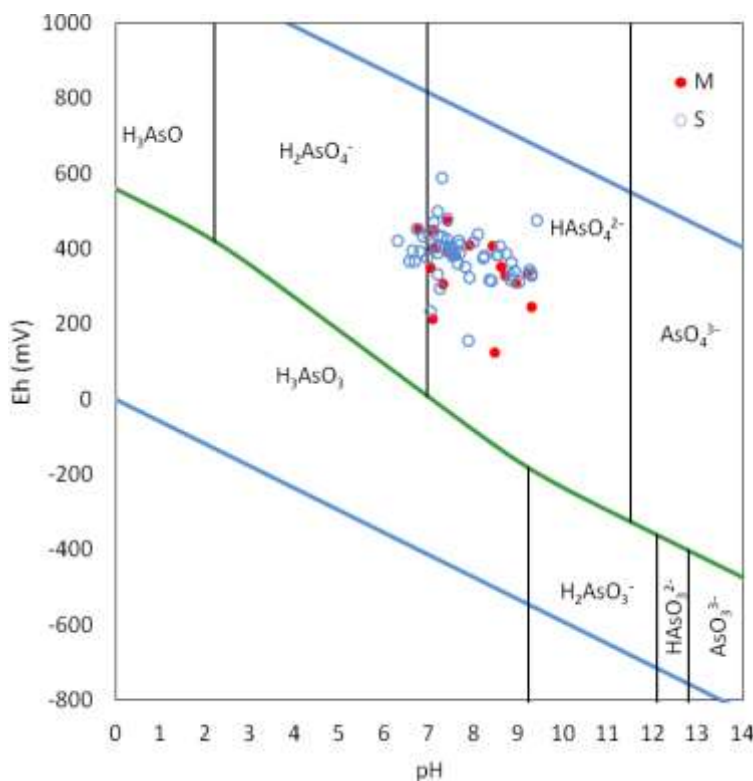


Fig. 4.16. Diagrama de áreas de predominio Eh-pH, para el sistema As-O₂-H₂O, a 25 °C y 1 bar.

En las aguas subterráneas estudiadas se observa que el rango de Eh varía de 125 mV a 591 mV (Tabla 4.2) y, de acuerdo con el diagrama Eh-pH para el sistema As-agua, se puede predecir que la especie termodinámicamente estable en los puntos de muestreo resultó ser la forma oxidada y monoprotonada HAsO_4^{2-} , predominando As(V), menos tóxico que el arsénico trivalente.

Para confirmar esta predicción termodinámica, se determinó experimentalmente la especiación de As en un reducido número de muestras de agua, mediante HPLC-ICP-MS, para cuantificar As(III) y As(V). No se detectó As(III) en ninguna de las 15 muestras analizadas.

La representación de los valores Eh-pH en los diagramas de predominio de las especies solubles de U y V (Fig. 4.17a y Fig.4.17b) predice que las especies redox predominantes son, respectivamente, U(VI) y V(V). Al pH de las aguas, U(VI) está mayoritariamente presente como complejos carbonatados del oxocación uranilo, mientras que V(V) predomina, dependiendo del pH bajo las forma monoprotonada y diprotonada del anión vanadato, H_2VO_4^- y HVO_4^{2-} .

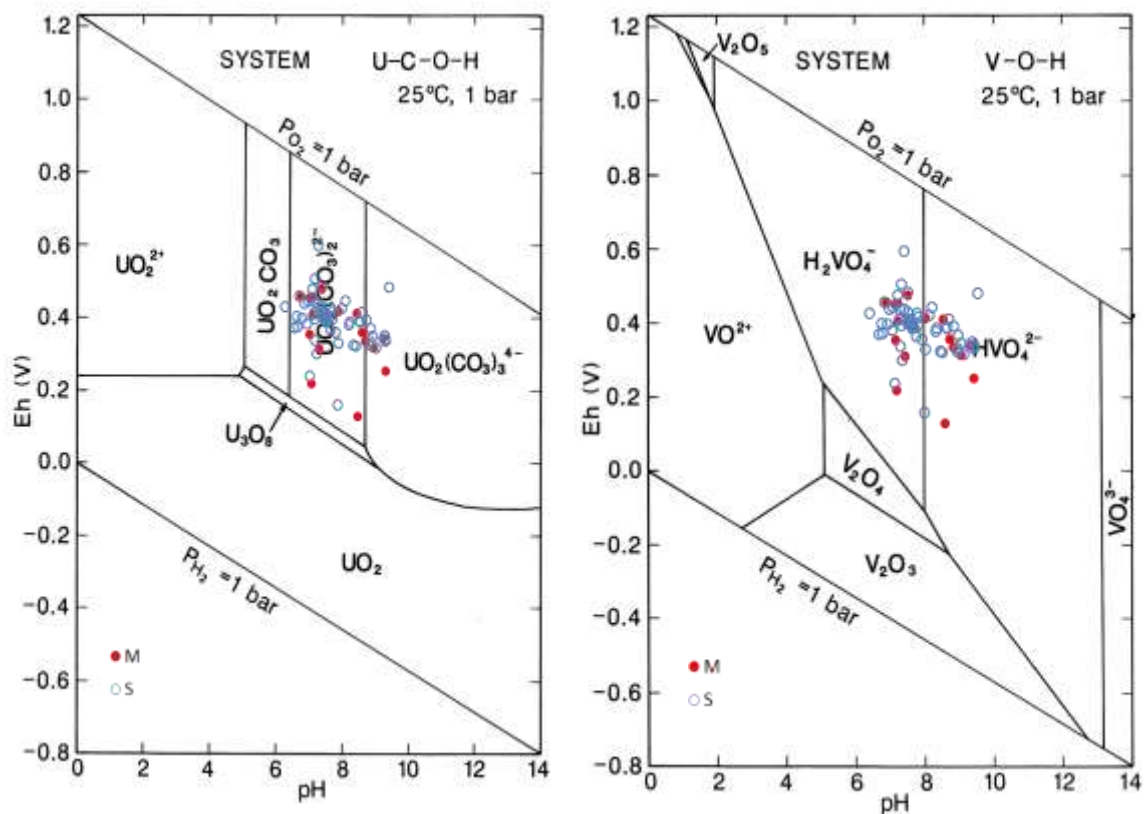


Fig. 4.17. Diagrama Eh-pH, a 25 °C y 1 bar de a) U en agua para el sistema U-O₂-H₂O y b) V en agua para el sistema V-O₂-H₂O.

CAPÍTULO 5.

Conclusiones

5. Conclusiones

Desde el año 2000 se sabe que las aguas subterráneas de algunos sectores de la margen sur de la Cuenca del río Duero, especialmente la comarca de Tierra de Pinares, contienen niveles anormalmente altos de arsénico, metaloide tóxico cuya concentración en aguas destinadas al consumo humano no debe superar los 10 µg/L. Aunque, debido a la presencia de As y otros elementos traza, las aguas ya no se usan para el abastecimiento de la población rural, los acuíferos continúan explotándose intensivamente para actividades agrícolas, ganaderas e industriales, por lo que se sospecha que la calidad de los recursos hídricos continúa degradándose. Por lo tanto urge poder comprender los mecanismos que provocan la movilización de arsénico y otros elementos geogénicos en los acuíferos y su paso a las aguas subterráneas, con la consiguiente degradación de los recursos hídricos de la región.

Para abordar este problema se ha llevado a cabo la caracterización hidroquímica de muestras de agua subterránea de una zona ubicada en la margen sur de la Cuenca del río Duero, comprendiendo numerosos municipios de las provincias de Valladolid y Segovia delimitados por las localidades de Cuéllar, al norte, Nava de la Asunción, al sur, Fuentepelayo, al este, y Olmedo, al oeste.

Se tomaron 74 muestras de agua subterránea recogidas en manantiales (19 muestras) y sondeos de más de 50 m de profundidad (55 muestras). En las cuales se determinaron más de 25 parámetros físico-químicos incluyendo temperatura, pH, potencial redox, conductividad eléctrica, alcalinidad, aniones y cationes mayoritarios y numerosos elementos traza, incluyendo As, V, W, U, Li, B, Ba, Sr, Fe, Mn, Al, Mo, Cu y Zn. En un pequeño número de muestras se llevó a cabo la especiación de As.

Del análisis de los resultados experimentales obtenidos por métodos hidroquímicos y técnicas multivariantes se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- La facies o composición química de las aguas subterráneas en el área investigada, resultó ser predominantemente bicarbonatada-sódico-cálcica, siendo la mayoría de los manantiales de tipo HCO_3^- - Ca^{2+} - Mg^{2+} .
- Las aguas de la zona investigada contienen concentraciones elevadas de nitrato, posiblemente a consecuencia de la intensa actividad agrícola y ganadera de la comarca, que emplea fertilizantes y genera residuos ganaderos que pueden alcanzar los acuíferos.
- Según la clasificación de Riverside, gran parte de las muestras de agua del acuífero resultaron tener valores entre medios y altos de salinidad y de SAR (relación de adsorción de sodio), que mide el potencial del agua de riego para causar la sodificación y consecuente impermeabilización del suelo. Por lo tanto, estas aguas deberían emplearse con moderación y prudencia como aguas de riego por el riesgo

de salinización y sodificación del suelo cultivable. Las aguas con alto contenido en As presentaron también elevada salinidad y relación de adsorción de sodio.

- El análisis multivariante de los resultados permitió clasificar las muestras en tres grandes grupos: muestras caracterizadas por elevada salinidad que se corresponden principalmente con aguas sulfatadas-cálcico-magnésicas, muestras de aguas bicarbonatadas-cálcicas, y muestras de aguas bicarbonatadas sódicas de pH alcalino. Los mayores niveles de elementos traza geogénicos de carácter aniónico fueron hallados en este último grupo.
- El 67,3% de las muestras analizadas superaron los 10 µg/L de arsénico, y en un 13,5 % de las muestras la concentración fue superior a 100 µg/L (valor máximo, 353,9 µg/L). Aunque la distribución espacial de arsénico en el área investigada es muy variable, las muestras con mayor concentración de este elemento se localizan preferentemente en el norte y oeste del área de estudio (eje Olmedo – Íscar – Vallelado).
- Existe una ligera tendencia a que las aguas con mayores contenidos de arsénico procedan de sondeos de 50 a 150 m de profundidad, correspondientes a aguas de tipo bicarbonatadas-sódicas, con elevado pH (>8.5).
- La especie de arsénico predominante en las aguas subterráneas de la zona de estudio resultó ser la forma oxidada HAsO_4^{2-} , siendo As(V) menos tóxico que As(III).
- Se encontró correlación fuertemente significativa entre la concentración de arsénico y las de vanadio y flúor, y también, aunque más débilmente, con wolframio y boro. Estos elementos se presentan en aguas naturales como aniones u oxoaniones, sugiriendo un proceso común de movilización.
- A su vez, existe una elevada correlación del arsénico y los elementos arriba mencionados con las variables responsables de la alcalinidad del agua: pH, CO_3^{2-} y Na. Esto parece indicar que el mecanismo más probable que contribuye a la movilización y dispersión de arsénico y otros elementos geogénicos de carácter aniónico en estas aguas subterráneas es la desorción alcalina en condiciones oxidantes. En los sedimentos de la cuenca del Duero en los que se asientan estos acuíferos hay minerales, especialmente arcillas, que contienen cantidades significativas de As adsorbido. Cuando estos sedimentos entran en contacto con aguas oxidantes alcalinas (pH>8,5), se ve favorecida la desorción de HAsO_4^{2-} por la competencia con OH^- (Carretero, 2016; Mayorga, et al. 2014). Elevadas concentraciones de aniones mayoritarios como HCO_3^- , SO_4^{2-} o NO_3^- pueden contribuir significativamente a incrementar los niveles de As(V) soluble.

Del estudio se desprende que la presencia de arsénico en las aguas subterráneas es el resultado de un proceso multifactorial complejo, en el que es necesario conocer en detalle los factores y mecanismos físico-químicos involucrados, en su retención y movilización.

La gran variabilidad espacial, tanto horizontal como vertical, de los niveles de As y de los elementos traza en las aguas subterráneas hace que sea muy difícil predecir la concentración del elemento en un pozo concreto a partir de los resultados de los pozos circundantes.

Los datos aquí presentados cubren un período de muestreo de aproximadamente ocho meses. Teniendo en cuenta que la calidad de algunas fuentes de agua puede variar significativamente de acuerdo a la época del año, sería recomendable continuar con la sistemática de muestreo para conocer la evolución de la concentración de arsénico, y poder sacar conclusiones de la variabilidad temporal.

Los resultados de este estudio pueden ser de utilidad para mejorar la gestión de los recursos de agua subterránea en la zona del margen sur de la Cuenca del Duero. Resulta fundamental comunicar la información a la población sobre la contaminación del agua con arsénico y la búsqueda de posibles soluciones. Debido a que el agua subterránea es el recurso hídrico más utilizado en el sector agrícola-ganadero de la cuenca, se recomienda el desarrollo y puesta a punto de tecnologías eficientes y económicas de eliminación de As y la aplicación urgente de políticas de protección de los acuíferos para que el problema no continúe agravándose.

CAPÍTULO 6.

Bibliografía

6. Bibliografía:

- AEMET, Atlas climático ibérico (2010) Agencia Estatal de Meteorología.
- Alam M G., Snow E T., Tanaka A. (2003) Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh. *Sci. Total Environ.* 308: 83-96.
- Álvarez-Benedí J., Bolado Rodríguez S., Cancillo Carro I., Calvo Revuelta C. (2003) Dinámica de adsorción-desorción de arsénico (V) en suelos de cultivo en Castilla y León. *Estudios de la zona no Saturada del Suelo*, 6: 331.
- Amini M., Abbaspour K., Berg M. Winkel L., Hug S., Hoehn E., Yang H., Johnson C. (2008) Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 42: 3669-3675.
- APHA, AWWA, WEF, Clesceri L S., Greenberg A E., Eaton A D. (1999) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, 68-70.
- ASTM D4327 (2011) *Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography*.
- Barringer, J., Reilly P. (2013) Arsenic in groundwater: A summary of sources and the biogeochemical and hydrogeologic factors affecting arsenic occurrence and mobility. In: Bradley, P.M, ed., *Current Perspectives in Contaminant Hydrology and Water Resources Sustainability*, 4: 83-116. In Tech, Croatia.
- Blanco Hernández A., Alonso Gutiérrez D., Jiménez de Blas O., Guervós M., de Miguel Manzano B. (1998) Estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y arsénico en aguas de la provincia de Salamanca. *Rev. Esp. Salud Pública*, 72:1, 53-65.
- Blarasin, M., Cabrera A., Degiovanni S. (2000) Hidrogeología regional: el agua subterránea como recurso fundamental del sur de la provincia de Córdoba, Argentina. *I Congreso Mundial Integrado de Aguas Subterráneas*, I: 1-22, Fortaleza, Brasil.
- BOE 45. (2003) Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, Real Decreto 140/2003.
- Brookins, D G. (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Bundschuh J., Pérez Carrera A., Litter M. (2008) Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. *IBEROARSEN*.
- Calvo Revuelta C., Álvarez Benedí J., Andrade Benítez M., Marinero Diez P., Bolado Rodríguez S. (2003) Contaminación por arsénico en aguas subterráneas en la provincia de Valladolid: variaciones estacionales. *Estudios de la zona no saturada del suelo*, 6: 91.
- Carretero M C. (2016) *Hidrogeoquímica de aguas subterráneas de un sector de la Cuenca del Duero con altos niveles de arsénico*. Tesis Doctoral, Uva.
- Carretero M C., Vega Alegre M., Pardo Almundí R., Fernández Pérez R., Barrado Esteban E. y Del Barrio Beato V. (2004) Posible origen y dispersión de arsénico en los acuíferos de la zona de Valledado-Mata de Cuellar (Segovia). *VIII Simposio de Hidrogeología*, Zaragoza (España).

- Chabaux F., Riotte J., Dequincey O. (2003) U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Rev. Mineral Geochem.* 52: 533-576.
- Cánovas Cuenca J. (1990) Calidad Agronómica de las agua de riego.
- Delgado J., Medina J., Vega Alegre M., Carretero M C., Pardo Almundí R. (2009) Los minerales de la arcilla y el arsénico en los acuíferos de la Tierra de Pinares, Valladolid. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 11.
- Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- Duker A., Carranza E., Hale M. (2005) Arsenic geochemistry and health. *Environment International* 31, 631–641.
- García-Sánchez A., Álvarez-Ayuso E. (2003) Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain), *Journal of Geochemical Exploration*, 80: 69-79.
- Giménez Forcada E., Smedley P. (2014) Geological factors controlling occurrence and distribution of arsenic in groundwaters from the southern margin of the Duero Basin, Spain. *Environ Geochem Health* 36:1029-1047.
- Gómez Ariza J L., Morales E., Sánchez-Rodas D., Giráldez I. (2000) Stability of chemical species in environmental matrices, *Trends in Analytical Chemistry*, 19: 200-209.
- Gómez J.J., Lillo J., Sahún B. (2006) Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain, *Environ. Geol*, 50: 1151-1170.
- Gómez M L. (2009) Definición de la aptitud de agua para riego en un agroecosistema del Sur de la Provincia de Córdoba, Argentina. *Investigación y Ciencia de la Universidad autónoma de aguas calientes*, 45: 38-43.
- Gulens J., Champ D. (1979) Influence of Redox Environments on the Mobility of Arsenic in Ground Water. *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, 4: 81-95.
- Henke K.R. (2009) *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, Wiley, USA.
- Hernández García, M E., Fernández Ruiz, L. (2002) Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. *Boletín Geológico y Minero*, 113 (2): 119-130.
- Informe de Sostenibilidad Ambiental de Castilla y León, ISACyL. (2012) Consejería de Fomento y Medio Ambiente - Junta de Castilla y León.
- Jitmanee K., Oshima M., Motomizu S. (2005) Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry coupled with preconcentration system. *Talanta* 66, 529–533.
- Katsoyiannisa I., Werner Althoff h., Bartela H., Jekel M. (2006) The effect of groundwater composition on uranium(VI) sorption onto bacteriogenic iron oxides. *Water Research*, 40: 3646-3652.
- Lillo R J. (2004) Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. GEMM.

- Litter M., Armienta M., Farías S. (2009) Metodologías Analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. IBEROARSEN.
- López-Geta J., Fornés Azcoiti J., Ramos González G., Villarroya Gil F (2009) Las aguas subterráneas: un recurso natural del subsuelo. IGME, Fund. Botin.
- Lu, X., Johnson, W.D., Hook, J., (1998) Reaction of vanadate with aquatic humic substances: An ESR and 51V NMR study. *Environmental Science and Technology*, 32: 2257-2263.
- Martínez A., Bastida J., Araúzo M., Valladolid M. (2007) Caracterización hidroquímica de las aguas superficiales y subterráneas en la cuenca del Oja-Tirón. *Procesos de contaminación. Limnetica*, 26 (2), 219-232.
- Massart D L., Vandeginste B G M., Buydens L M C., De Jong S., Lewi P J., Smeyers-Verbeke J. (1998) *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, part B*, Elsevier, Amsterdam.
- Mayorga P., Moyano A., García-Sánchez A. (2014) Arsénico en aguas subterráneas de Castilla y León y su impacto en suelos y cultivos de zanahoria. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(3), 19-36.
- Nordstrom K. (2002) Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water, *Science*, 296:2143-2145.
- Nriagu, J O. (1994) *Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization*. John Wiley and Sons, INC. New York. 1-417.
- OEHA (2000) Proposed notification level for vanadium from Howd R A. Division of Drinking Water and Environmental Management Branch.
- OMS, Guías para la calidad del agua potable. (2006) Ap. Ed. 3. Vol 1. Recomendaciones, Génova, Suiza.
- Porcelli, D., Swarzenski, P.W. (2003) The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater and the tracing of groundwater. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52: 317–361.
- Rajakovic L., Todorovic Z, Rajakovic-Ognjanovic V., Onjia A. (2013) Analytical methods for arsenic speciation analysis. *J. Serb. Chem. Soc.* 78 (10) 1461–1479.
- Ravenscroft P., Brammer H., Richards K. (2009) *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*. Wiley, USA.
- Sahún B., Gómez J., Lillo J., del Olmo, P. (2004) Arsénico en aguas subterráneas e interacción agua-roca: un ejemplo en la cuenca terciaria del Duero (Castilla y León, España), *Rev. Soc. Geol. España*, 17 (1-2): 137-155.
- Sharma V., Sohn M. (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* 35, 743–759
- Smedley P L., Kinniburgh D G., (2002) A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, 17: 517-568.
- Suarez D L., Lesch S M. (2009) A short note on calculating the adjusted SAR index. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 52: 493-496.

- UNE-EN ISO 10304-1, (2009) Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía de iones en fase líquida. Parte 1. AENOR.
- USEPA. Method 300.1. (1997) Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography.
- Vega M., Pardo R., Carretero M C., Fernández L., Barrado E. (2004) An investigation into the spatial and temporal evolution of hydrochemical variables of an aquifer influenced by arsenic contamination by three-way Principal Component Analysis Euroanalysis XIII, Salamanca (España).
- Wehrli B., Stumm W. (1989) Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochemistry and Cosmochimica acta*. 53: 69-77.
- Williams P. N., Islam S., Islam R., Jahiruddin M., Adomako E., Solieman A R M., Rahman K., Lu Y., Deacon C M., Zhu Y., Meharg A A. (2009) Arsenic limits Trace Mineral Nutrition (Selenium, Zinc, and Nickel) in Bangladesh Rice Grain. *Environmental Science and Technology*, 43: 8430-8436.
- WHO (1993) Guidelines for drinking-water quality. Vol.1: Recommendations, 2nd ed. World Health Organization, Geneva.
- WHO (2001) Environmental Health Criteria 224: Arsenic and arsenic compounds. 2nd ed. International Programme on Chemical Safety, Geneva.
- Yan X P., Kerrich R., Hendry M J. (2000) Distribution of arsenic (III), arsenic (V) and total inorganic arsenic in pore-waters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 64: 2637-2648.

ANEXO.

Tabla A.1. Clasificación de aguas de riego según sus valores de EC (C) y la relación de adsorción de sodio, $Sar_{ajustado}$ (S). (Cánovas Cuenca, 1990).

Tipos	Calidad y normas de uso
C1	Agua de baja salinidad, apta para el riego en todos los casos. Pueden existir problemas sólo en suelos de muy baja permeabilidad
C2	Agua de salinidad media, apta para el riego. En ciertos casos puede ser necesario emplear volúmenes de agua en exceso y utilizar cultivos tolerantes a la salinidad.
C3	Agua de salinidad alta que puede utilizarse para el riego de suelos con buen drenaje, empleando volúmenes de agua en exceso para lavar el suelo y utilizando cultivos muy tolerantes a la salinidad
C4	Agua de salinidad muy alta que en muchos casos no es apta para el riego. Sólo debe usarse en suelos muy permeables y con buen drenaje empleando volúmenes en exceso para lavar las sales del suelo y utilizando cultivos muy tolerantes a la salinidad
S1	Agua con bajo contenido en sodio, apta para el riego en la mayoría de los casos. Se pueden presentar problemas con cultivos muy sensibles al sodio.
S2	Agua con contenido medio en sodio y por lo tanto con cierto peligro de acumulación de sodio en el suelo, especialmente en suelos de texturas finas (arcillosos y franco-arcillosos) y de baja permeabilidad. Deben vigilarse las condiciones físicas del suelo y especialmente el nivel de sodio cambiante del suelo, corrigiendo en caso necesario
S3	Agua con alto contenido en sodio y gran peligro de acumulación de sodio en el suelo. Son aconsejables aportaciones de materia orgánica y empleo de yeso para corregir el posible exceso de sodio en el suelo. También se requiere un buen drenaje y el empleo de volúmenes copiosos de riego.
S4	Agua con muy alto contenido de sodio. No aconsejable para el riego en general, excepto en caso de baja salinidad y tomando todas las precauciones apuntadas.

Fig. A1. Gráficos *box-plot* de los parámetros analizados. M: manantiales, S: sondeos

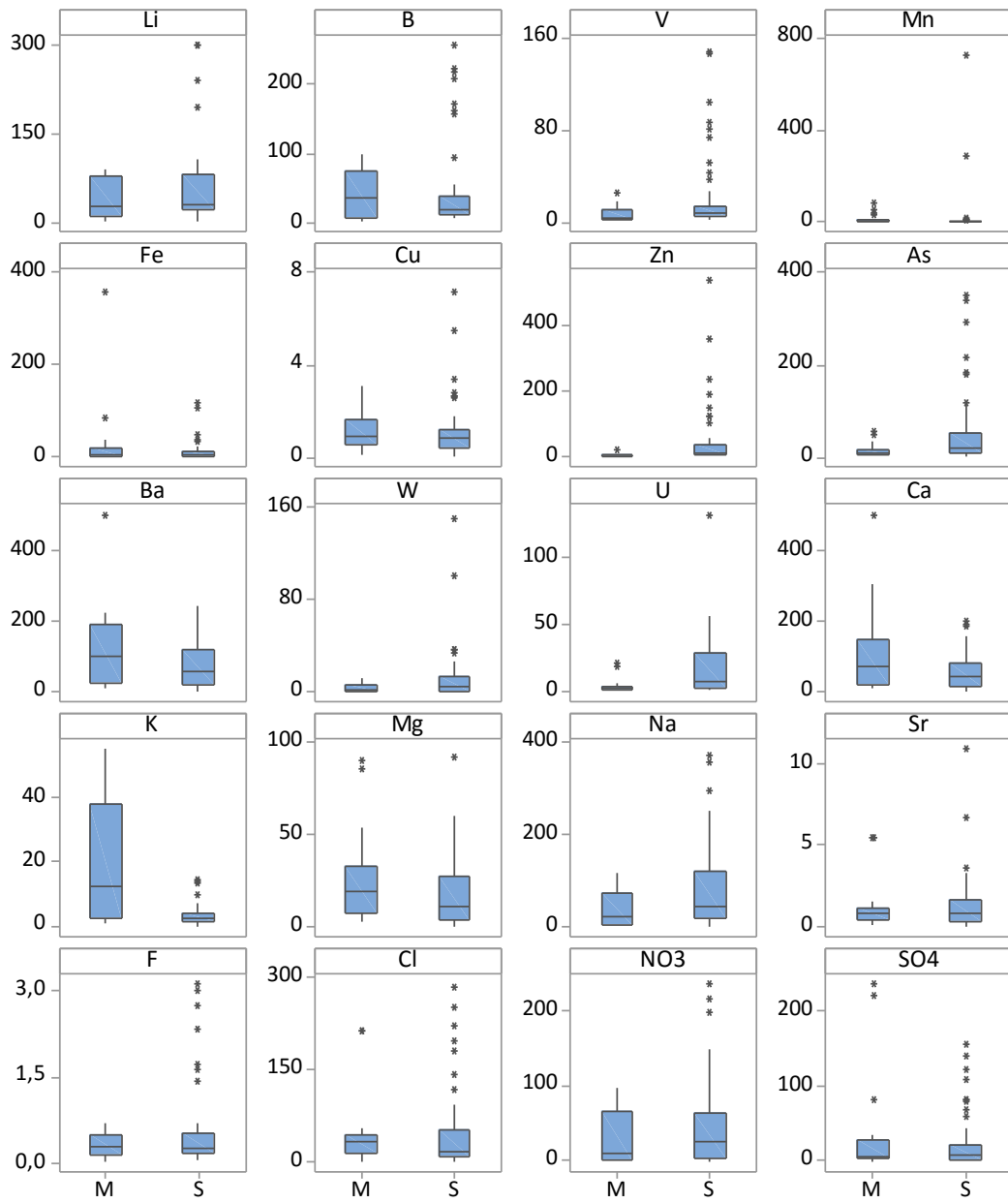


Fig.A1. Continuación. Gráficos *box-plot* de los parámetros analizados. M: manantiales, S: sondeos.

